UNTERSUCHUNGEN ÜBER STERISCHE UND ELEKTRONISCHE EINFLÜSSE AUF DIE REAKTIVITÄT VON (TRIFLUOR)ACETYL(DIORGANYL)PHOSPHANEN SOWIE (TRIFLUOR)ACETYLPHOSPHOLEN UND -PHOSPHOLANEN UND DEREN OXIDE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gerhard Helmut Frey
aus Albstadt-Ebingen
1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549627_0049

UNTERSUCHUNGEN ÜBER STERISCHE UND ELEKTRONISCHE EINFLÜSSE AUF DIE REAKTIVITÄT VON (TRIFLUOR)ACETYL(DIORGANYL)PHOSPHANEN SOWIE (TRIFLUOR)ACETYLPHOSPHOLEN UND -PHOSPHOLANEN UND DEREN OXIDE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gerhard Helmut Frey
aus Albstadt-Ebingen
1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	30.04.1980
Dekan	Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Univ.-Doz. Dr. U. Kunze

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. E. Lindner,
danke ich herzlich für
die Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit
sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Frl. A. Kretlow, Herrn G. Farag und Herrn W. Schober danke ich für die Aufnahme der IR- und Raman-Spektren. Meinen Kollegen M. Steinwand und J. C. Wuhrmann bin ich für die Aufnahme der NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 3

A. Darstellung und Charakterisierung von aliphatisch-aromatischen und rein aromatischen (Trifluor)Acetyl(diorganyl)-phosphanen (1) und -phosphanoxiden (2) 3

1. (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphane des Typs $RC(O)PR^1R^2$ (1) . . 3

2. (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanoxide des Typs $RC(O)P(O)R^1R^2$ (2) 6

3. Diskussion der IR-, NMR- und Massenspektren 9

3.1 IR-Spektren 9

3.2 NMR-Spektren 11

3.3 Massenspektren 16

4. Verhalten der (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanoxide (2) gegenüber Wasser - Synthese von phosphorylierten Alkoholen und Phosphinaten 20

5. Diskussion spektroskopischer Daten der Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3) und Phosphinate $RC[(O)PR^1R^2][OP(O)R^1R^2]H$ (4) 23

5.1 IR-Spektren 23

5.2 NMR-Spektren 23

5.3 Massenspektren 28

B. Darstellung und Charakterisierung von (Trifluor)Acetyl-phosphol und -phospholan (1) und deren Oxide (2) 31

1. (Trifluor)Acetylphosphol und -phospholan (1) 31
2. (Trifluor)Acetylphosphol-9-oxid und -phospholan-1-oxid (2) 32
3. Diskussion der IR-, NMR- umd Massenspektren 33
4. Verhalten von (Trifluor)Acetylphosphol-9-oxid und -phospholan-1-oxid (2) gegenüber Wasser 37
5. Diskussion spektroskopischer Daten der Alkohole RC[(O)P]$_2$OH (3g,g') und des Phosphinats CF_3C[(O)P][O(O)P]H (4g) 38
C. Sterische und elektronische Einflüsse der an den Phosphor gebundenen Organylreste in Acylphosphanen, -phospholen und -phospholanen (1) und deren Oxide (2) 42
1.. (Trifluor)Acetylphosphane, -phosphole und -phospholane (1) 42
2. (Trifluor)Acetylphosphanoxide,-phospholoxide und -phospholanoxide (2) 44

EXPERIMENTELLER TEIL 46
I. Arbeitsmethodik 46
II. Darstellung der Ausgangsverbindungen 46
III. Bemerkungen zu den Analysen 49
IV. Bemerkungen zu den Messungen 50
A. Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der (Trifluor)Acetylphosphane (1) 51
1. Methylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1a) 52
2. Benzylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1b) 52
3. Cyclohexylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1c) 52
4. t-Butylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1d) 53
5. Trifluoracetyl-bis(3-trifluormethylphenyl)phosphan (1e) 53
6. Trifluoracetyl-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (1f) 53
7. 9-Trifluoracetyldibenzophosphol (1g) 54

8. 1-Trifluoracetylphospholan (1h) 54
9. Acetyl(methylphenyl)phosphan (1a') 54
10. Acetyl(benzylphenyl)phosphan (1b') 55
11. Acetyl(cyclohexylphenyl)phosphan (1c') 55
12. Acetyl(t-butylphenyl)phosphan (1d') 55
13. Acetyl-bis(3-trifluormethylphenyl)phosphan (1e') 56
14. Acetyl-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (1f') 56
15. 9-Acetyldibenzophosphol (1g') 56
16. 1-Acetylphospholan (1h') 57
B. Oxidation von 1e,e',f,f' mit Wasserstoffperoxid 57
1. Bis(3-trifluormethylphenyl)phosphinsäure 57
2. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid · 1.5 H_2O_2 58
C. Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der
(Trifluor)Acetylphosphanoxide (2) 58
1. Methylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2a) 59
2. Benzylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2b) 59
3. Cyclohexylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2c) 60
4. t-Butylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2d) 60
5. Trifluoracetyl-bis(3-trifluormethylphenyl)phosphanoxid (2e) 60
6. Trifluoracetyl-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid (2f) 60
7. 9-Trifluoracetyldibenzophosphol-9-oxid (2g) 61
8. 1-Trifluoracetylphospholan-1-oxid (2h) 61
9. Acetyl(methylphenyl)phosphanoxid (2a') 61
10. Acetyl(benzylphenyl)phosphanoxid (2b') 62
11. Acetyl(cyclohexylphenyl)phosphanoxid (2c') 62
12. Acetyl(t-butylphenyl)phosphanoxid (2d') 62
13. Acetyl-bis(3-trifluormethylphenyl)phosphanoxid (2e') 62

14. Acetyl-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid (2f') 63
15. 9-Acetyldibenzophosphol-9-oxid (2g') 63
16. 1-Acetylphospholan-1-oxid (2h') 63
D. Thermolyse von 2a,a' 63
E. Verhalten von 2a,a'-g,g' gegenüber Wasser 64
1. 1,1-Bis(methylphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluorethanol (3a). . . . 65
2. 1,1-Bis(benzylphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluorethanol (3b). . . . 65
3. 1,1-Bis(cyclohexylphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluorethanol (3c). . 65
4. 1,1-Bis(dibenzophosphol-9-yl-9-oxid)-2,2,2-trifluorethanol (3g) . 66
5. 1,1-Bis(methylphenylphosphoryl)ethanol (3a'). 66
6. 1,1-Bis(benzylphenylphosphoryl)ethanol (3b'). 66
7. 1,1-Bis(cyclohexylphenylphosphoryl)ethanol (3c') 66
8. 1,1-Bis[bis(3-trifluormethylphenyl)phosphoryl]ethanol (3e') . . . 67
9. 1,1-Bis(dibenzophosphol-9-yl-9-oxid)ethanol (3g') 67
10. (1-Methylphenylphosphoryl-2,2,2-trifluorethyl)methylphenyl-phosphinat (4a) 67
11. (1-Benzylphenylphosphoryl-2,2,2-trifluorethyl)benzylphenyl-phosphinat (4b) 68
12. [1-Bis(3-trifluormethylphenyl)phosphoryl-2,2,2-trifluorethyl]-bis(3-trifluormethylphenyl)phosphinat (4e). 68
13. 2-(Dibenzophosphol-9-yl-9-oxid)-1,1,1-trifluorethoxy-(dibenzophosphol-9-P-oxid) (4g) 68
14. Hydrolyse von 2d,d',f,f'. 69

LITERATURVERZEICHNIS 70

ZUSAMMENFASSUNG . . . . . .

EINLEITUNG

Im Gegensatz zu den Acyl(dialkyl)phosphanen, bei deren Umsetzung mit molekularem Sauerstoff nur die entsprechenden Phosphanoxide entstehen [1-3], zeigen die Acyl(diaryl)phosphane ambivalentes Verhalten [4-8]. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen läßt sich die Oxidation von letzteren in zwei völlig unterschiedliche Richtungen steuern, da mit dem dreibindigen Phosphor und der Carbonylgruppe dem angreifenden molekularen Sauerstoff zwei reaktive Zentren angeboten werden. Ohne Lösungsmittel und bei hoher lokaler Sauerstoff-Konzentration wird in einem radikalischen Ablauf selektiv die α-Carbonylgruppe unter Abspaltung von CO_2 oxidiert ("schnelle Oxidation"). In verdünnter Lösung bei niedriger Sauerstoff-Konzentration bleibt jedoch der kinetisch gesteuerte P-C-Bindungsbruch aus. Der Sauerstoff greift ausschließlich den dreibindigen Phosphor unter Bildung der thermodynamisch bevorzugten Acyl(diaryl)phosphanoxide an ("langsame Oxidation"), die gegenüber Nucleophilen extrem empfindlich sind und mit stöchiometrischen Mengen Wasser biologisch interessante, phosphorylierte Alkohole des Typs $RC[(O)PAr_2]_2OH$ liefern, welche sich in Abhängigkeit vom Rest R in die isomeren Phosphinate $RC[(O)PAr_2][OP(O)Ar_2]H$ umlagern können [6-12].

Der Einfluß der Organylreste am Phosphor in Bezug auf die Affinität der Acylphosphane und Acylphosphanoxide, von denen die aliphatischen Vertreter [13,14] neben den Acylphosphaten [15-18] und -phosphonaten [19-21] für den Pflanzenschutz [22-24] und Biochemie [24-27] eine wichtige Rolle spielen, gegenüber Sauerstoff bzw. Nucleophilen ist bisher

nicht systematisch untersucht worden. Es ist lediglich bekannt, daß sich Acyl(diorganyl)phosphane prinzipiell oxidieren lassen und aliphatische Phosphanoxide wesentlich stabiler sind als die kürzlich erstmals isolierten Acyl(diphenyl)phosphanoxide. Um die Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften der Acyl(diorganyl)phosphane und deren Oxide von elektronischen und sterischen Einflüssen der direkt an den Phosphor gebundenen Organylreste zu untersuchen, wurden im Anschluß an frühere Arbeiten [6-11] nunmehr auch gemischt aliphatisch-aromatische Acylphosphane und deren Oxide sowie Diaryl-Verbindungen mit sterisch und elektronisch interessanten kernsubstituierten Phenylgruppen synthetisiert. Unterschiedliche Acyl-Reste bedingen im Rahmen der Oxidation weniger sterische als vielmehr elektronische Effekte [11,28-30]. Ein direkter Vergleich zwischen den entsprechenden Acetyl- und Trifluoracetyl-Verbindungen zeigt die unterschiedlichen Auswirkungen dieser beiden Gruppen.

Acylphosphane, die den Phosphor in einem Ringsystem enthalten, sind bisher noch unbekannt. Am Beispiel der (Trifluor)Acetylphosphole und -phospholane wird gezeigt, in welcher Weise eine solche Anordnung die Eigenschaften dieser Verbindungen gegenüber molekularem Sauerstoff und Nucleophilen beeinflußt.

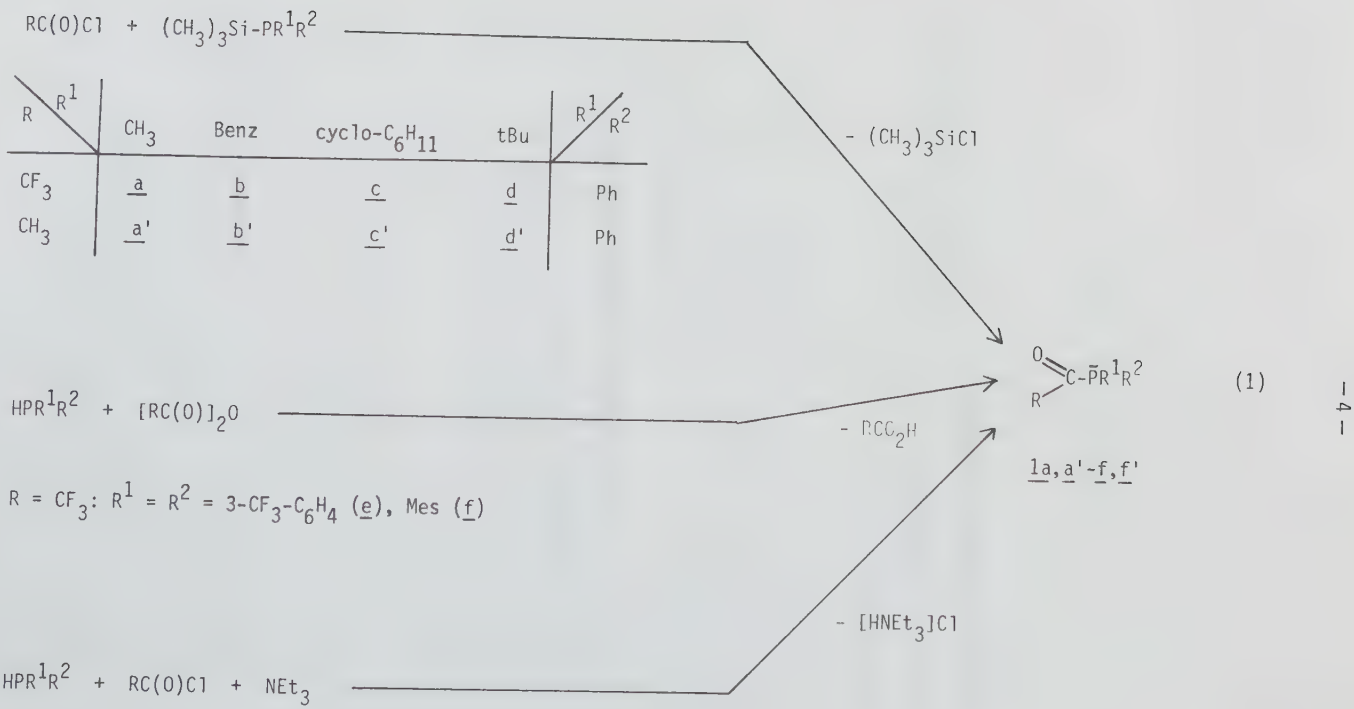
ALLGEMEINER TEIL

A. Darstellung und Charakterisierung von aliphatisch-aromatischen und rein aromatischen (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanen (1) und -phosphanoxiden (2)

1. (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphane des Typs $RC(O)PR^1R^2$ (1)

Gemischte Acyl(diorganyl)phosphane des Typs $RC(O)PR^1R^2$ (1) erhält man für 1a,a'-d,d' durch Reaktion von Carbonsäurechloriden mit etherischen Lösungen der entsprechenden Silylphosphane $(CH_3)_3Si\text{-}PR^1R^2$ [31-33]. Die rein aromatischen Acylphosphane werden aus den hierfür infrage kommenden sekundären Phosphanen HPR^1R^2 [34,35] durch Umsetzung mit $[CF_3C(O)]_2O$ [1e,f] oder $CH_3C(O)Cl$ in Gegenwart von Triethylamin [1e',f'] dargestellt [Gl.(1)].

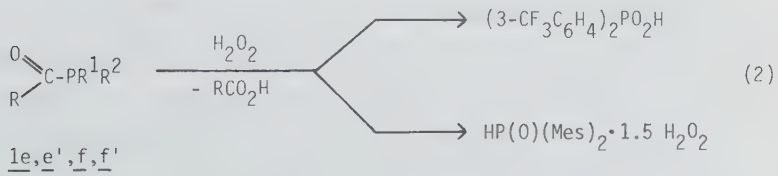
Die gelben [1a-f] bzw. farblosen [1a'-f'], in den üblichen organischen Solventien leicht löslichen (Trifluor)Acetylphosphane lassen sich mit Ausnahme des kristallinen Dimesityl(trifluoracetyl)phosphans (1f) im Hochvakuum unzersetzt destillieren. Bei einigen Acetylphosphanen konnte nachgewiesen werden, daß sie unter Normaldruck bei 100°C in sekundäre Phosphane und Keten, das sich mit Anilin als Acetanilid nachweisen läßt [36-38], in Umkehrung einer möglichen Darstellungsmethode [1-3] zerfallen [28]. Unter denselben Bedingungen erfolgt bei den tri-


RC(O)Cl + (CH3)3Si-PR1R2
R
R1
CH3
Benz
cyclo-C6H11
tBu
R1
R2
CF3
a
b
c
d
Ph
CH3
a'
b'
c'
d'
Ph
- (CH3)3SiCl
HPR1R2 + [RC(O)]2O
- RCO2H
R = CF3: R1 = R2 = 3-CF3-C6H4 (e), Mes (f)
O
C-PR1R2
R
1a,a'-f,f'
(1)
HPR1R2 + RC(O)Cl + NEt3
- [HNEt3]Cl
R = CH3: R1 = R2 = 3-CF3C6H4 (e'), Mes (f')

fluorierten Vertretern nach einem radikalischen Mechanismus Decarbonylierung unter Bildung der entsprechenden Diorganyl(trifluormethyl)-phosphane [39].

Gegenüber Wasser sind 1a,a'-f,f' beständig, erst in alkalischer Lösung führt die Spaltung der P-C-Bindung zu den entsprechenden sekundären Phosphanen HPR^1R^2 und den Carbonsäuren RCO_2H [40]. 1f,f' hydrolysiert dabei deutlich langsamer als 1a,a'-e,e'.

Während 1a,a'-e,e' leicht oxidiert werden können, nehmen die (Trifluor)Acetyl(dimesityl)phosphane (1f,f') molekularen Sauerstoff nicht auf. Dieses Verhalten ist sicherlich auf die sterische Hinderung der ortho-ständigen, den Phosphor räumlich abschirmenden Methylgruppen [41,42] zurückzuführen. Mit anderen Oxidationsmitteln, wie 30proz. H_2O_2, erfolgt ein P-C-Bindungsbruch unter Abspaltung von (Trifluor)-Essigsäure und gleichzeitiger Oxidation des Phosphanrestes zu $HP(O)(Mes)_2 \cdot 1.5\ H_2O_2$ [33]. Die langwellige Verschiebung von $\nu(P{=}O)$ um ca. 30 cm^{-1} gegenüber $HP(O)(Mes)_2$ [41] und das Auftreten von $\nu(OH)$ bei 3290 und 3220 cm^{-1} lassen wie bei $(Ph_3PO)_2 \cdot H_2O_2$ [43,44] auf Adduktbildung mit Wasserstoffperoxid schließen, welches im Hochvakuum oberhalb 50°C reversibel abgespalten wird. 1a,a'-e,e' ergeben unter den gleichen Bedingungen die Phosphinsäuren $R^1R^2PO_2H$, wobei das aus 1e,e' resultierende $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_2PO_2H$ [33] noch unbekannt ist [Gl.(2)].



1e,e',f,f' (2)

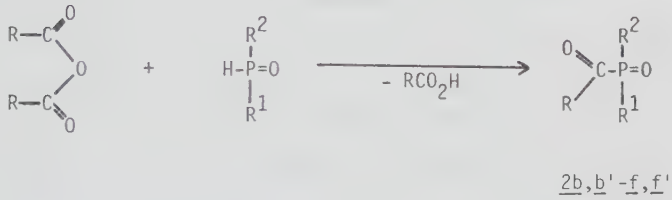
2. (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanoxide des Typs $RC(O)P(O)R^1R^2$ (2)

Während die (Trifluor)Acetyl(dimesityl)phosphane (1f,f') aus der Behandlung mit molekularem Sauerstoff unverändert hervorgehen, liefert die unkontrollierte Oxidation der Acylphosphane 1a,a'-e,e' bei Nichteinhaltung spezifischer Reaktionsbedingungen das sekundäre Phosphanoxid HP(O)(tBu)Ph [1d,d'] bzw. die phosphorylierten Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3a,a'-c,c',e,e') bzw. in Abhängigkeit vom Rest R die isomeren Phosphinate $RC[(O)PR^1R^2][OP(O)R^1R^2]H$ (4a,b,e) [33,45]. Hydrophobiert man jedoch die Oberfläche der Reaktionsgefäße mit Chlortrimethylsilan und leitet unter rigorosem Wasserausschluß durch eine verdünnte etherische Lösung von 1a,a'-e,e' molekularen Sauerstoff in der Weise, daß dieser von der Lösung gerade absorbiert wird, so gelangt man zu den bisher noch unbekannten, monomeren (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanoxiden $RC(O)P(O)R^1R^2$ (2a,a'-e,e') [33,45].

1a,a'-e,e' (3) 2a,a'-e,e'

Frühere Versuche, aus Acyl(alkylaryl)phosphanen durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff gemischte Acylphosphanoxide des Typs RC(O)P(O)(Et)Ph darzustellen, führten zu keinen analysenreinen Produkten [40]. Zwar wurde über die Synthese dieser Verbindungen im Rahmen einer ARBUSOV-Reaktion berichtet [46], nach neueren spektroskopischen Erkenntnissen dürfte es sich jedoch hierbei nicht um die beschriebenen Acyl(ethylphenyl)phosphanoxide handeln.

Die nach Gl.(3) nicht isolierbaren (Trifluor)Acetylphosphanoxide 2f,f' erhält man aus (Trifluor)Acetanhydrid und Dimesitylphosphanoxid. Diese präparativ einfache Methode läßt sich ohne weiteres auch auf die Synthese von 2b,b'-e,e' übertragen und führt in kurzer Zeit zu reinen Phosphanoxiden:

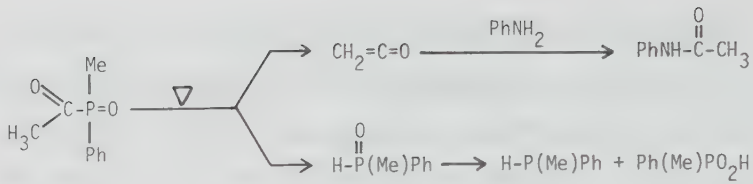


(4)

2b,b'-f,f'

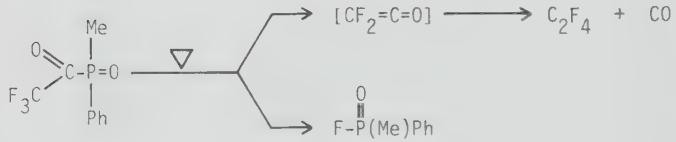
Zur Darstellung von RC(O)P(O)(Me)Ph (2a,a') eignet sich dieses Verfahren nur bedingt, da HP(O)(Me)Ph instabil ist und leicht in das sekundäre Phosphan HP(Me)Ph und die Phosphinsäure $Ph(Me)PO_2H$ disproportioniert [47].

Die farblosen, in polaren organischen Solventien löslichen (Trifluor)-Acetyl(diorganyl)phosphanoxide 2a,a'-f,f' fallen mit Ausnahme der kristallinen Verbindungen 2e,f,f' in Form stark viskoser Öle an, die sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren lassen. Beim Erhitzen unter Luftausschluß auf ca. 190°C werden aus den Acetylphosphanoxiden unter Ketenabspaltung sekundäre Phosphanoxide freigesetzt [10]. Das zum Beispiel aus 2a' abgespaltene Keten $CH_2=C=O$ wird mit Anilin als Acetanilid [36-38] nachgewiesen, während sich aus 2a entstandenes $CF_2=C=O$ unter den Thermolysebedingungen zu Tetrafluorethen und Kohlenmonoxid zersetzt [48]. Im Gegensatz zu HP(O)(Me)Ph, das, wie oben angegeben, in HP(Me)Ph und $Ph(Me)PO_2H$ disproportioniert, ist das analoge FP(O)(Me)Ph stabil und isolierbar [49].



(5a)

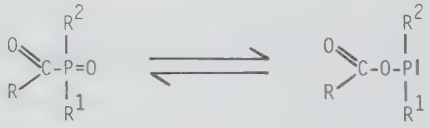
2a'



(5b)

2a

Bei den Acyl(diorganyl)phosphanoxiden scheint aufgrund der IR-Spektren allgemein ein temperaturabhängiges Gleichgewicht mit den entsprechenden isomeren Carboxy(diorganyl)phosphanen vorzuliegen [7,10,11,50,51]:



(6)

Während die (Trifluor)Acetyl(diphenyl)phosphanoxide [7-10,50] so reaktiv sind, daß sie bei Fehlen eines geeigneten Partners unter Dimerisierung mit sich selbst reagieren [7,10,50,52], tritt dies bei den Phosphanoxiden 2a,a'-f,f' selbst nach mehrstündigem Erwärmen nicht ein. Gegenüber Wasser liegt abgestufte Reaktivität vor, für die sterische und elektronische Einflüsse der an den Phosphor gebundenen Organylreste verantwortlich sind (vgl. Kapitel A.4).

3. Diskussion der IR-, NMR- und Massenspektren

3.1 IR-Spektren

In den IR-Spektren sind die bei ca. 1675 cm^{-1} (vgl. Tabelle 1) absorbierenden >C=O-Valenzschwingungen der Acetylphosphane 1a'-f' gegenüber denjenigen der entsprechenden trifluorierten Derivate 1a-f (vgl. Tabelle 2) um etwa 25 cm^{-1} erniedrigt, sie befinden sich in den Bereichen bereits beschriebener Acetyl- [1-3,10,29,40,53-55] bzw. Trifluoracetyl(diorganyl)phosphane [10,39,56-60]. Eine ähnliche Verschiebung beobachtet man beim Übergang vom Acetophenon zum Trifluoracetophenon [61].

In den Spektren von 1a-f findet man infolge Aufhebung der Entartung von $\nu_{as}(CF_3)$ insgesamt drei intensive CF_3-Banden der Trifluoracetyl-Gruppe (vgl. Abbildung 1). Während diese bei 1a-d nahezu lagekonstant bei 1270, 1200 und 1160 cm^{-1} absorbieren, sind sie bei 1f geringfügig langwellig verschoben. Bei 1e treten in diesem Bereich zusätzliche Absorptionen der CF_3-Gruppe am Phenylkern auf.

Die >C=O-Banden sind in den Spektren der (Trifluor)Acetyl(diorganyl)-phosphanoxide $RC(O)P(O)R^1R^2$ (2a,a'-f,f') durchweg um 45 - 55 cm^{-1} [$R = CH_3$] bzw. 77 - 95 cm^{-1} [$R = CF_3$] gegenüber denjenigen der Acylphosphane $RC(O)PR^1R^2$ (1a,a'-f,f') nach höheren Wellenzahlen verschoben und erscheinen charakteristischerweise nahezu lagekonstant um 1720 cm^{-1} [2a'-f'] [1-3,10,40,50,62-65] (vgl. Abbildung 2) bzw. 1780 cm^{-1} [2a-f] [7-10,50]. Die unterschiedlichen Organylreste am Phosphor beeinflussen in jedem Falle die Lage von ν(>C=O) nur geringfügig. Um

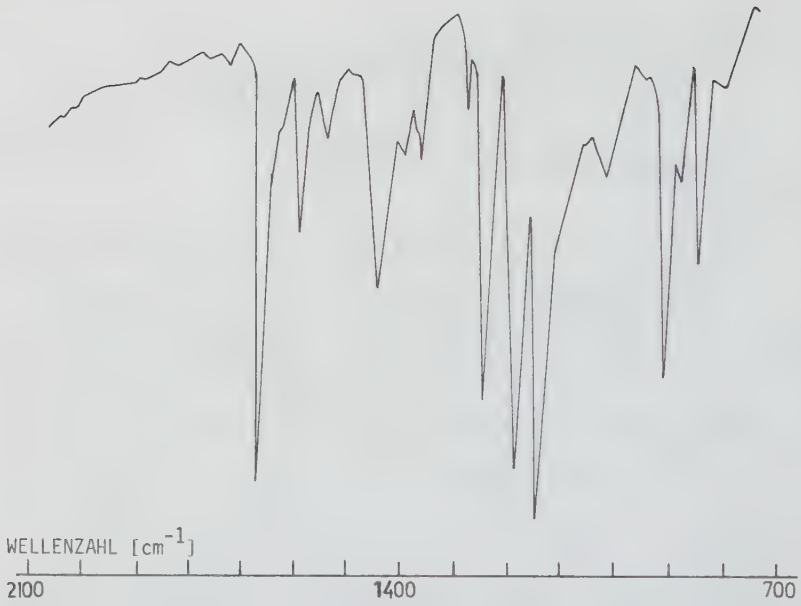


Abbildung 1. IR-Spektrum von $CF_3C(O)P(Mes)_2$ (1f) im Bereich von 2100 - 700 cm^{-1} (fest/KBr)

1750 cm^{-1} beobachtet man für 2d'-f' eine weitere >C=O-Valenzschwingung von nur schwacher Intensität, welche vermutlich auf das Vorliegen der zu den Acetyl(diorganyl)phosphanoxiden $RC(O)P(O)R^1R^2$ (2d'-f') isomeren Acetoxyphosphanen $RC(O)-O-PR^1R^2$ [50,66-68] zurückzuführen ist. Zwischen den beiden Spezies liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vor, welches sich zum Beispiel für das System $CF_3C(O)-O-PPh_2$/ $CF_3C(O)P(O)Ph_2$ aufgrund von kinetischen Untersuchungen schon bei Raumtemperatur weit auf der Seite des Phosphanoxids befindet [51].

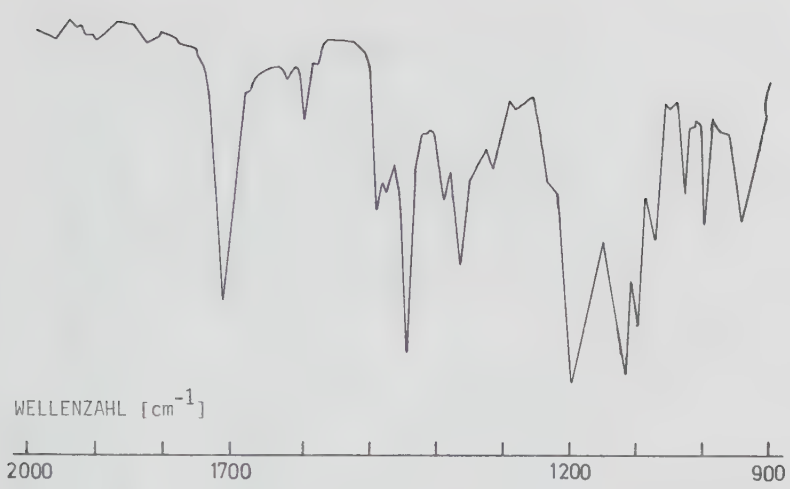


Abbildung 2. IR-Spektrum von $CH_3C(O)P(O)(cyclo\text{-}C_6H_{11})Ph$ (2c') im Bereich von 2000 - 900 cm^{-1} (Film)

Die P=O-Schwingungen erkennt man im üblichen Erwartungsbereich [1-3,10,40,50,62-65] zwischen 1145 und 1225 cm^{-1}. Bei den Trifluoracetyl(diorganyl)phosphanoxiden 2a-f wird die genaue Zuordnung allerdings dadurch erschwert, daß in dieses Gebiet auch $\nu(CF_3)$ fällt.

3.2 NMR-Spektren

Gegenüber den in den $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-NMR-Spektren im Falle der Trifluoracetylphosphane 1a-f durch Kopplung mit ^{19}F entstehenden Quartetts bzw. im Falle der Acetylphosphane 1a'-f' auftretenden Singuletts erscheinen diejenigen der (Trifluor)Acetylphosphanoxide 2a,a'-f,f' erwartungsgemäß [7-11] bei tieferem Feld. Im Gegensatz zu 2a,a'-f,f'

führen die Fluoratome bzw. Protonen der (Trifluor)Acetyl-Gruppe in den ^{19}F- bzw. ^{1}H-NMR-Spektren der Acylphosphane 1a,a'-f,f' durch Kopplung mit dem Phosphor zu einem Dublett. Dabei fällt auf, daß bei 1a-e und 1a'-e' die F-P- und H-P-Kopplungskonstanten mit 15 bzw. 6 Hz identisch sind; bei den (Trifluor)Acetyl(dimesityl)phosphanen (1f,f') ist $^{3}J_{FP}$ bzw. $^{3}J_{HP}$ auf 18 bzw. 9 Hz vergrößert [45]. Für $CF_3C(O)P(Mes)_2$ (1f) sind die ^{1}H-, ^{19}F- und ^{31}P- ^{1}H -NMR-Spektren in Abbildung 3 und 4 wiedergegeben.

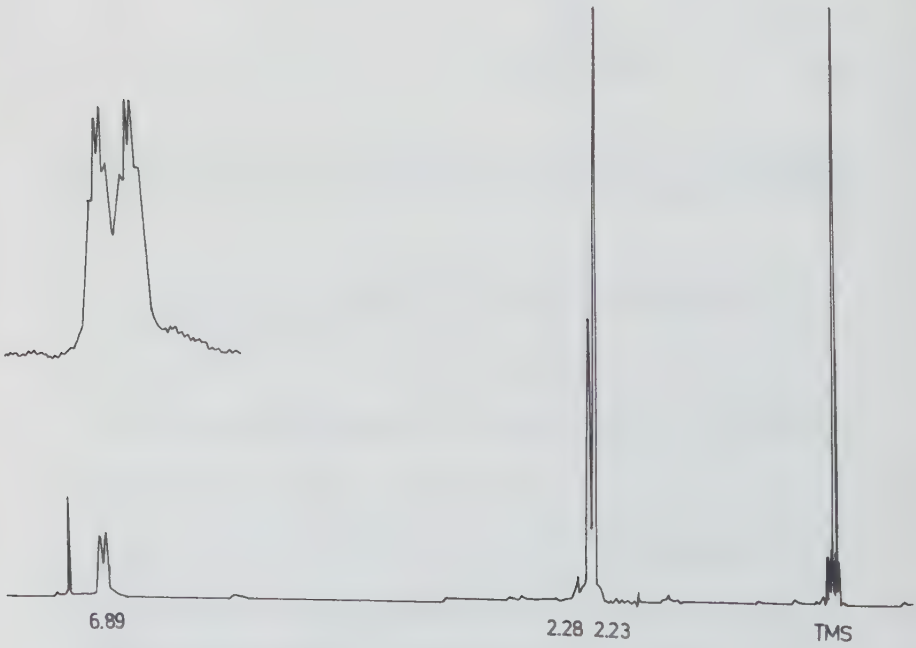


Abbildung 3

^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$, int. Standard TMS) von $CF_3C(O)P(Mes)_2$ (1f)
(δ in ppm)

Tabelle 1

>C=O- und P=O-Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der Acetylphosphane $CH_3C(O)PR^1R^2$ (1a'-f') und Acetylphosphanoxide $CH_3C(O)P(O)R^1R^2$ (2a'-f') und deren $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren ($CHCl_3$; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

	Acetyl(diorganyl)phosphane		Acetyl(diorganyl)phosphanoxide		
	ν(>C=O)	^{31}P-NMR δ(ppm)	ν(>C=O)	ν(P=O)	^{31}P-NMR δ(ppm)
a'	1670[a] sst	-0.9 (s)	1719[b] st	1185[b] sst	27.2 (s)
b'	1675[a] sst	15.8 (s)	1720[b] st	1175[b] sst	41.9 (s)
c'	1675[a] sst	23.2 (s)	1715[b] sst	1188[b] sst	30.0 (s)
d'	1675[a] sst	40.8 (s)	1722[b] sst 1745[e] sch	1165[b] sst	42.7 (s)
e'	1685[a] m	15.6 (s)	1730[b] st 1555[e] s	1180[b,d] sst	27.4 (s)
f'	1675[a] sst	1.7 (s)	1722[c] sst 1761[e] s	1161[c] sst	10.8 (s)

[a] Lösung/CCl_4. [b] Film. [c] fest/KBr. [d] ν(CF_3) + ν(P=O). [e] isomere Acetoxy(diorganyl)phosphane

Tabelle 2

>C=O-, P=O- und CF_3-Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der Trifluoracetylphosphane $CF_3C(O)PR^1R^2$ (1a-f) und deren $^{31}P-\{^1H\}$- ($CHCl_3$; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) und ^{19}F-NMR-Spektren [$CDCl_3$; int. Standard Methyltrifluoracetat (δ umgerechnet auf $CFCl_3$)]

	ν(>C=O)	$\nu(CF_3)$	^{31}P-NMR δ(ppm) J (Hz)	^{19}F-NMR [e] δ(ppm) J (Hz)
1a	1698[a] sst	1277[c] st, 1202[c] st-sst, 1162[d] sst	0.2 (q, J = 15)	-73.4 (d, J = 15)
1b	1698[a] sst	1273 m, 1228 sst, 1195 sst 1163 st	12.8 (q, J = 15)	-72.9 (d, J = 15)
1c	1698[a] sst	1271 m, 1201 m-st, 1160 sst, 1115 st, 1105 st	20.0 (q, J = 15)	-72.6 (D, J = 15)
1d	1688[a] sst	1266[c] st, 1201[c] st-sst, 1160[d] sst	39.2 (q, J = 15)	-73.5 (d, J = 15)
1e	1708[a] m-st		15.5 (q, J = 15)	-73.6 (d, J = 15) -84.4[f] (s)
1f	1680[b] sst	1255[c] st, 1191[c] st-sst, 1150[d] sst	1.4 (q, J = 18)	-72.6 (d, J = 18)

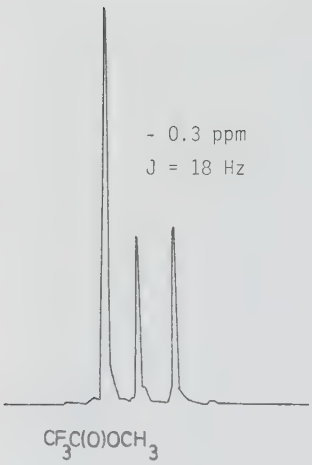
[a] Lösung/CCl_4. [b] fest/KBr. [c] $\nu_s(CF_3)$. [d] $\nu_{as}(CF_3)$. [e] $CF_3C(O)P$. [d] $CF_3C_6H_4$

Tabelle 3

>C=O-, P=O- und CF_3-Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der Trifluoracetylphosphane $CF_3C(O)P(O)R^1R^2$ (2a-f) und deren $^{31}P-\{^1H\}$- ($CHCl_3$; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) und ^{19}F-NMR-Spektren [$CDCl_3$; int. Standard Methyltrifluoracetat (δ umgerechnet auf $CFCl_3$)]

	ν(>C=O)	$\nu(CF_3)$	ν(P=O) + $\nu(CF_3)$	^{31}P-NMR δ(ppm)	^{19}F-NMR [d] δ(ppm)
2a	1775[a] st		1350 - 1150 sst	31.7 (s)	-72.0 (s)
2b	1780[b] m-st	1280 m-st	1224 sst, 1185 sch, 1160 st	41.5 (s)	-71.4 (s)
2c	1783[b] st	1279 s	1219 st-sst, 1175 sst	32.9 (s)	-71.7 (s)
2d	1783[a] m-st	1262 sch	1216 st, 1165 sst	47.0 (s)	-71.8 (s)
2e	1785[b] m		1221 m-st, 1178 sst, 1145 sst	28.2 (s)	-71.3 (s) -84.5[e] (s)
2f	1775[c] st	1250 s	1212 st-sst, 1160 sst	29.9 (s)	-71.2 (s)

[a] Film. [b] Lösung/CCl_4. [c] fest/KBr. [d] $CF_3C(O)P$. [e] $CF_3C_6H_4$



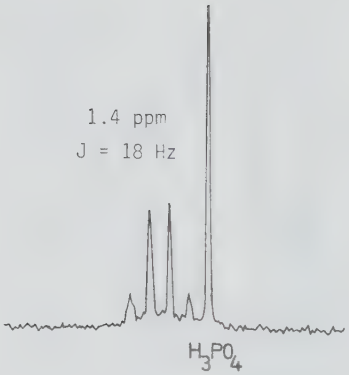


Abbildung 4

^{19}F-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$; int. Standard Methyltrifluoracetat)

^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektrum (in $CHCl_3$; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

von $CF_3C(O)P(Mes)_2$ (1f)

3.3 Massenspektren

In Tabelle 4 sind einige charakteristische MS-Daten der (Trifluor)-Acetyl(diorganyl)phosphane 1a,a'-f,f' aufgeführt. Die Massenspektren zeigen, mit allerdings stark wechselnden Intensitäten, den Molekülpeak und einheitliche Fragmentierung. Die Eliminierung von CO aus dem intakten Molekül ist von untergeordneter Bedeutung. Hauptsächlich wird

- im Gegensatz zu den entsprechenden Säureamiden [69] - die $^{O}\!\!>\!\!C\text{-}P$-Bindung gespalten. Ob dabei aus den Acetyl-Verbindungen 1a'-f' ursprünglich $[CH_3CO]^+$ oder Keten freigesetzt wird, läßt sich aus den Spektren nicht entnehmen, da Keten beispielsweise ohne weiteres ein Proton aufnehmen kann. Bei den Trifluoracetylphosphanen 1a-f findet man für $CF_2{=}C{=}O$ keinen Peak; hier spaltet sich $[CF_3CO]^+$ ab, das mit geringer Intensität auftritt und leicht fragmentiert. Die Bruchstücke $[PR^1R^2]^+$ und die daraus je nach Art der Organylreste resultierenden Fragmente ergeben in vielen Fällen die base peaks.

In den Massenspektren der Phosphanoxide 2a,a'-f,f' erscheinen die Molekülpeaks fast durchweg mit geringer Intensität. Das gleiche gilt auch für die Peaks der Bruchstücke $[(O)PR^1R^2]^+$ von 2a,a'-d,d'. Diese Tatsache und das Auftreten der Fragmente $[M\text{-}O]^+$ weisen darauf hin, daß hier unter den Zerfallsbedingungen im Spektrometer (180°C) zuerst der Phosphorylsauerstoff eliminiert und dabei das entstehende Acyl(diorganyl)phosphan gebildet wird, welches dann - wie oben beschrieben - weiter zerfällt. Bei den rein aromatischen Acylphosphanoxiden wird bevorzugt die $^{O}\!\!>\!\!C\text{-}P(O)$-Bindung gespalten, was sich aus der hohen Intensität der Bruchstücke $[(O)PR^1R^2]^+$ ergibt. Die beim Abbau dieser Phosphorylreste auftretenden kleineren Bestandteile sind von den Resten R abhängig und nicht einheitlich.

Tabelle 4

Einige MS-Daten der (Trifluor)Acetyl(diorganyl)Phosphane $RC(O)PR^1R^2$ (1a,a'-f,f') (m/e, Intensitäten in Klammern bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100%). Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 180°C

Fragment m/e	1a	1b	1c	1d	1e	1f
$[M]^+$	220 (68)	296 (7)	288 (95)	262 (72)	418 (20)	366 (24)
$[M-CO]^+$	192 (2)	268 (1)	270 (19)	234 (12)	390 (1)	338 (0)
$[M-CF_3CO]^+$	123 (100)	199 (87)	191 (78)	165 (23)	321 (100)	269 (71)
$[CF_3CO]^+$	97 (0)	97 (2)	97 (0)	97 (1)	97 (1)	97 (54)
$[CF_3]^+$	69 (4)	69 (16)	69 (18)	69 (12)	69 (5)	69 (100)
Fragment m/e	1a'	1b'	1c'	1d'	1e'	1f'
$[M]^+$	166 (33)	242 (5)	234 (19)	208 (3)	364 (11)	312 (39)
$[M-CO]^+$	138 (1)	214 (2)	206 (6)	182 (2)	336 (2)	284 (12)
$[M-CH_3CO]^+$	123 (34)	199 (4)	191 (71)	165 (49)	321 (100)	269 (100)

Tabelle 5

Einige MS-Daten der (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanoxide $RC(O)P(O)R^1R^2$ (2a,a'-f,f') (m/e, Intensitäten in Klammern bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100%). Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 180°C

Fragment m/e	2a	2b	2c	2d	2e	2f
$[M]^+$	236 (7)	312 (3)	304 (7)	278 (3)	434 (3)	382 (7)
$[M-O]^+$	220 (0)	296 (3)	288 (12)	262 (2)	418 (11)	366 (3)
$[M-CF_3CO]^+$	139 (8)	215 (10)	207 (14)	181 (3)	337 (100)	285 (47)
$[M-CF_3CO-O]^+$	123 (18)	199 (12)	191 (63)	165 (17)	321 (82)	269 (59)
Fragment m/e	**2a'**	**2b'**	**2c'**	**2d'**	**2e'**	**2f'**
$[M]^+$	182 (7)	258 (4)	250 (11)	224 (3)	380 (56)	328 (13)
$[M-O]^+$	166 (6)	242 (2)	234 (2)	208 (1)	364 (3)	310 (10)
$[M-CH_3CO]^+$	139 (7)	215 (4)	207 (1oo)	181 (2)	337 (100)	285 (28)
$[M-CH_3CO-O]^+$	123 (31)	199 (16)	191 (61)	165 (11)	321 (33)	269 (100)

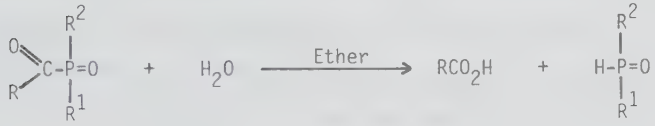
4. Verhalten der (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanoxide (2) gegenüber Wasser - Synthese von phosphorylierten Alkoholen und Phosphinaten

Während die Hydrolyse der P-C-Bindung bei Acyl(diorganyl)phosphanen $RC(O)PR^1R^2$, unabhängig von den direkt an der Phosphor gebundenen Substituenten, erst bei 100°C in Gegenwart starker Basen eintritt, stellt man bei den Acyl(diorganyl)phosphanoxiden $RC(O)P(O)R^1R^2$ in Abhängigkeit von den Organylresten am Phosphor unterschiedliches Verhalten fest: Acyl(dialkyl)phosphanoxide werden von stöchiometrischen Mengen Wasser nicht angegriffen; dagegen zeigen Acyl(diphenyl)phosphanoxide eine außerordentlich hohe Affinität gegenüber Wasser [7-11,50] oder anderen, ein azides Proton enthaltenden Agentien [11,12,50]. Die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Wasser, deren Ablauf erst kürzlich am Beispiel von $RC(O)P(O)Ph_2$ (R = CH_3, CF_3) durch Verwendung von isotopenmarkiertem Wasser (D_2O, $H_2{}^{18}O$) aufgeklärt werden konnte [9], führt zu den entsprechenden Carbonsäuren und intermediär zu Diphenylphosphanoxid, das mit den noch nicht hydrolysierten (Trifluor)Acetylphosphanoxiden die phosphorylierten Alkohole $RC[(O)PPh_2]_2OH$ liefert. Für R = CF_3 lagert sich der Alkohol in Lösung leicht in das isomere Phosphinat $CF_3C[(O)PPh_2][OP(O)Ph_2]H$ um [10].

Mit wenigen Ausnahmen setzen sich die hier beschriebenen (Trifluor)-Acetyl(diorganyl)phosphanoxide 2a,a'-f,f' nach dem gleichen Prinzip mit stöchiometrischen Mengen Wasser um. Dabei stellt man zwischen den fluorierten und nichtfluorierten Derivaten 2a-f bzw. 2a'-f' bezüglich der Hydrolysegeschwindigkeit qualitativ keine Unterschiede fest. Auch

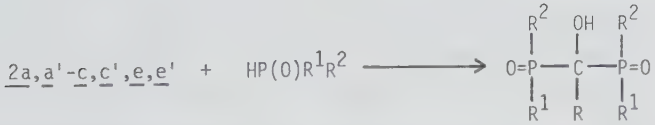
die Organylreste am Phosphor üben nur einen geringen Einfluß aus. Eine Ausnahme stellen allerdings die (Trifluor)Acetyl(dimesityl)phosphanoxide (2f,f') dar, deren $^{O}\!\!>$C-P-Bindung von Wasser nur sehr langsam gespalten wird.

Im Falle von 2d,d' bzw. 2f,f' schließt sich der Hydrolyse zu den sekundären Phosphanoxiden HP(O)(tBu)Ph bzw. $HP(O)(Mes)_2$ sowie den Carbonsäuren RCO_2H (R = CH_3, CF_3) keine weitere Reaktion an. 2d,d' und 2f,f' setzen sich mit HP(O)(tBu)Ph bzw. $HP(O)(Mes)_2$ oder anderen Phosphanoxiden wie $HP(O)Ph_2$ oder $HP(O)(Me)_2$ selbst bei längerem Erhitzen in Dioxan nicht um.



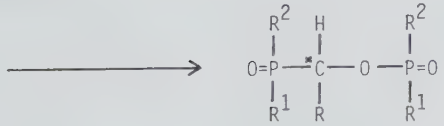
(7)

2a,a'-f,f'



(8)

3a,a'-c,c',[e],e'



4a,b,e

In der Reihe 2e,e' > 2a,a' > 2b,b' > 2c,c' stellt man eine abnehmende Tendenz der (Trifluor)Acetylphosphanoxide fest, mit sekundären Phosphanoxiden die farblosen, nur in polaren organischen Mitteln löslichen Alkohole 3a,a'-c,c',e,e' zu liefern. 2e,e' ist etwa vergleichbar mit den unsubstituierten (Trifluor)Acetyl(diaryl)phosphanoxiden [9,10,50]; 2a,a' und 2b,b' setzen sich schon deutlich langsamer um; 2c,c' sind bereits so inaktiv, daß die Alkohole 3c,c' aus Ether erst nach mehreren Stunden ausfallen.

Die Alkohole 3a',b',c',e' sind thermisch stabil und isomerisieren selbst beim Erhitzen bis weit über ihre Schmelzpunkte hinaus nicht in die korrespondierenden, theoretisch möglichen Phosphinate 4a',b',c',e'. Basenkatalytische Umwandlungsversuche, die bei anderen α-Hydroxyphosphorverbindungen des Typs P-C(OH) leicht zu den P-O-C-H-Isomeren führen [70-78], verliefen ebenfalls erfolglos.

Die Umlagerungstendenz der trifluormethylhaltigen Alkohole 3a,b,c,e in die Phosphinate 4a,b,c,e nimmt in der Reihe e > a > b ≫ c ab. 3e ist sehr labil, kann nicht isoliert werden und wandelt sich sofort in 4e um. Während 3a in siedendem Xylol bei 140°C in 4a isomerisiert, sind zur Umlagerung 3b → 4b bereits über 200°C erforderlich. Die Isomerisierung von 3c in das Phosphinat 4c gelingt selbst bei Temperaturen über 200°C nicht. Auch beim Erhitzen von $CF_3C(O)P(O)(cyclo\text{-}C_6H_{11})Ph$ (2c) mit $HP(O)(cyclo\text{-}C_6H_{11})Ph$ ohne Lösungsmittel entsteht ausschließlich der phosphorylierte Alkohol 3c.

5. Diskussion spektroskopischer Daten der Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3) und Phosphinate $RC[(O)PR^1R^2][OP(O)R^1R^2]H$ (4)

5.1 IR-Spektren

Die IR-Spektren der Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3a,a'-c,c',c') sind neben ν(P=O), deren genaue Zuordnung bei den trifluormethylhaltigen Verbindungen 3a-c durch die im selben Bereich auftretenden CF_3-Schwingungen erschwert sind, vor allem durch eine sehr charakteristische , breite, im allgemeinen im Bereich aromatischer ν(C-H) absorbierende O-H-Valenzschwingung gekennzeichnet (vgl. Tabelle 6) [9,10]. Diese Bande verschwindet bei der Isomerisierung in die Phosphinate 4a,b,e zugunsten einer scharfen aliphatischen ν(*C-H) um 2910 cm^{-1}, einer δ(*C-H) um 1340 cm^{-1} und von ν_{as}(PO*C) zwischen 1062 und 1074 cm^{-1} (vgl. Tabelle 7) [9,10]. Zwischen 1275 und 1118 cm^{-1} treten weitere intensive Banden für $\nu(CF_3)$ und ν(P=O) auf, deren genaue Zuordnung recht schwierig ist, da Kopplungseffekte nicht auszuschließen sind [79]. Die zu erwartende $\nu(P\text{-}C_{aliphat})$ absorbiert im langwelligen Bereich um 530 cm^{-1}.

5.2 NMR-Spektren

In den $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-NMR-Spektren der phosphorylierten Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3a,a'-c,c',e') erscheint zwischen 21.6 und 43.1 ppm je ein Signal entsprechend den beiden magnetisch äquivalenten ^{31}P-Kernen im Molekül. Nach der Isomerisierung, die im Falle von $CF_3C[(O)PPh_2]_2OH \longrightarrow CF_3C[(O)PPh_2][OP(O)PPh_2]H$ im $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-NMR-Spektrum verfolgt werden kann [12], ergeben die beiden Phosphoratome in

Tabelle 6

>C=O-, P=O- und CF_3-Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren (fest/KBr) der Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3a,a'-c,c',e') und deren $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren ($CHCl_3$; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

	ν(OH) + $\nu(C_{aromat}-H)$	$\nu(CF_3)$	ν(P=O)	^{31}P-NMR δ(ppm)
3a'	3060 st		1197 sst, 1170 sst	29.8 (s)
3b'	3060 m, b		1185 sst	43.1 (s)
3c'	3080 m, b		1185 sch, 1178 sst	33.0 (s)
3e'	3075 m, b		1175 st	21.6 (s)
3a	2990 sst	1235 st	1205[a] sst, 1192[a] sst	39.1 (s)
3b		1239 st	1215[a] st, 1201[a] st, 1184[a] sst, 1155[a] st	34.4 (s)
3c	3130 sch, 3085 m	1270 m-st	1181[a] sch, 1178[a] sst, 1160[a] st	41.4 (s)

[a] ν(P=O) + $\nu(CF_3)$

Tabelle 7

Einige IR-Daten [cm^{-1}] (Phase: fest/KBr) der Phosphinate $CF_3C[(O)PR^1R^2][OP(O)R^1R^2]H$ (4a,b,e) und deren $^{31}P-\{^1H\}$- ($CHCl_3$; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) und ^{19}F-NMR-Spektren ($CDCl_3$; int. Standard Methyltrifluoracetat (δ umgerechnet auf $CFCl_3$))

	ν(*C-H)	δ(*C-H)	ν(P=O)+ν(CF_3) +ν_1($PC_6H_{5(4)}$)	ν_{as}(P-O-*C)	^{31}P-NMR δ(ppm) J (Hz)	^{19}F-NMR δ(ppm) J (Hz)
4a	2929 s	1330 m-st	1275 m-st 1249 st 1185 sst 1130 sst	1062 sst	49.9 (d, J = 10; POCP) 33.9 (m, PCOP)	-81.9 (m)
4b	2920 s-m	1353 m	1274 st 1255 m 1225 sst 1216 sst 1118 st	1074 st	47.2 (d, J = 8; POCP) 31.3 (d, J = 8, PCOP)	-79.6 (dd, $^3J_{FH}$ = 8; $^3J_{FP}$ = 1)
4e	2910 s	1335 sst	1190 st 1175 st 1136 sst	1078 st	34.8 (d, J = 11; POCP) 21.9 (dq, J = 11; PCOP; $^3J_{PF}$ = 2)	-80.5 (dd, $^3J_{FH}$ = 7; $^3J_{FP}$ = 2)

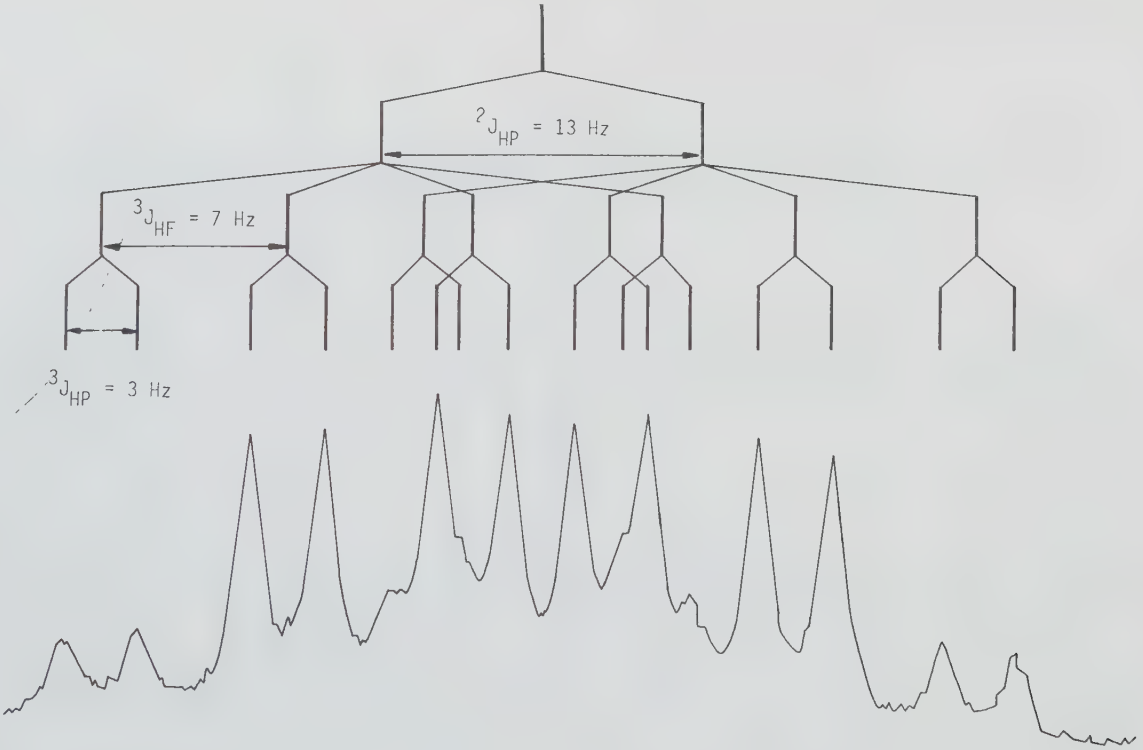


Abbildung 5

Hochaufgelöstes ^{1}H-NMR-Spektrum von $CF_3Cl(O)P(C_6H_4CF_3\text{-}3)_2][OP(O)(C_6H_4CF_3\text{-}3)_2]H$ (4e) im Bereich von 5.5 - 6.5 ppm ($CDCl_3$; int. Standard TMS) mit Kopplungsschema

den resultierenden Phosphinaten RC[(O)PR^{1}R^2][OP(O)R^{1}R^2]H (4a,b,e) aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung durch gegenseitige Kopplung je zwei Dubletts. Nur bei 4e spaltet das Dublett des direkt an das chirale Kohlenstoffatom gebundenen Phosphors durch ^{19}F-Kopplung mit der *C-CF$_3$-Gruppe in je zwei Quartetts auf. Eine Kopplung über den Sauerstoff wird nicht beobachtet.

In den ^{1}H-NMR-Spektren verschwindet das Signal des OH-Protons in den phosphorylierten Alkoholen 3a,a'-c,c',e' zwischen 2.3 und 2.7 ppm bei der Isomerisierung zugunsten eines Multipletts um 6.0 ppm des tertiären Protons am chiralen *C-Atom der jeweiligen Phosphinate 4a,b,e (vgl.. Abbildung 5). Die Auflösung dieser Multipletts ergibt bei 4b,e in einer first-order-Kopplung ein Dublett von Quartetts von Dubletts. Infolge einer ^{1}H-^{31}P-Kopplung mit dem benachbarterem Phosphoratom erscheint das Signal des Protons als Dublett, welches durch Kopplung mit ^{19}F zu je zwei Quartetts aufgespalten wird. Durch Fernkopplung mit dem über Sauerstoff gebundenen P-Atom spaltet jedes Signal nocheinmal in je ein Dublett auf.

Die ^{19}F-NMR-Spektren der Alkohole 3a,b,c zeigen jeweils ein Singulett, die der Phosphinate dagegen infolge Kopplung mit dem Proton am zentralen *C-Atom (J_{FH} = 8 bzw. 7 Hz) und dem Phosphor der (O)P-*C-CF$_3$-Gruppe (J_{FP} = 1 bzw. 2 Hz) ein Dublett von Dubletts.

5.3 Massenspektren

Mit Ausnahme von 3a' findet man in den Massenspektren der Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3a,a'-c,c',e'), deren Fragmentierung einheitlich erfolgt, jeweils einen Molekülpeak mit der relativen Intensität I = 2 - 17% (vgl. Tabelle 8). Charakteristische Bruchstücke sind die Ionen $[M-RCO]^+$,$[M-OPR^1R^2]^+$ und $[OPR^1R^2]^+$. Insbesondere letzteres erscheint in allen Fällen mit sehr hoher Intensität; der weitere Abbau ist von den Resten R^1 und R^2 abhängig und verläuft nicht einheitlich.

Im Gegensatz zu 4a treten in den elektronenstoß-induzierten Massenspektren der Phosphinate 4b,e, welche nach dem gleichen Prinzip fragmentieren, die Molekülpeaks allerdings mit geringer Intensität auf (vgl. Tabelle 9). Charakteristisch ist die Spaltung der (O)P-O-Bindung und Eliminierung von $[OP(O)R^1R^2]^+$, das leicht ein Sauerstoff-Ion abgibt und dabei in das mit hoher Intensität auftretende $[OPR^1R^2]^+$ übergeht. Im übrigen beobachtet man die gleichen Fragmente wie bei den phosphorylierten Alkoholen 3b,e. Bei 4a erscheint der Molekülpeak erst nach Anwendung der schonenden Felddesorption-Massenspektroskopie (vgl. Tabelle 9). Außer $[M+H]^+$, $[M]^+$ und $[M-H]^+$ zeigt dieses Spektrum nur noch einen Peak bei m/e = 222 für $[M-OP(O)R^1R^2+H]^+$.

Tabelle 8

Einige MS-Daten der phosphorylierten Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3a,a'-c,c',e') (m/e, Intensitäten in Klammern bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100%). Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 180°C

Fragment m/e	3a'	3b'	3c'	3e'	3a	3b	3c
$[M]^+$	322 (0)	474 (17)	458 (14)	718 (3)	376 (6)	528 (3)	512 (27
$[M-RCO]^+$	279 (0)	430 (3)	414 (2)	674 (74)	279 (2)	431 (3)	415 (1)
$[M-OPR^1R^2]^+$	183 (40)	259 (2)	251 (4)	381 (78)	273 (3)	313 (11)	305 (8)
$[OPR^1R^2]^+$	139 (56)	215 (92)	207 (100)	337 (100)	139 (100)	215 (82)	207 (83)
$[PR^1R^2]^+$	123 (51)	199 (5)	191 (4)	321 (11)	123 (8)	199 (3)	191 (2)
$[OPPh+H]^+$	125 (18)	125 (97)	125 (93)	-	125 (6)	125 (83)	125 (94)
$[R]^+$ (≠ Ph)	-	91 (100)	83 (85)	145 (38)	-	91 (100)	83 (21)
$[Ph]^+$	77 (100)	77 (23)	77 (79)	-	77 (68)	77 (18)	77 (100)

Tabelle 9

Einige MS-Daten der Phosphinate $CF_3C[(O)PR^1R^2][OP(O)R^1R^2]H$ (4a,b,e) (m/e, Intensitäten in Klammern bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100%)

4a: Felddesorption 8 kV, Temperatur der Ionenquelle 80°C

4b,e: Elektronenenergie 70 eV, Temperatur der Ionenquelle 180°C

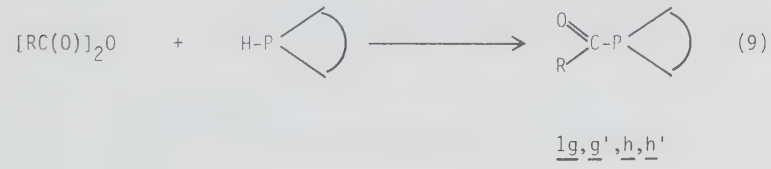
Fragment m/e	4a	4b	4e
$[M]^+$	376 (45)	528 (18)	772 (6)
$[M-CF_3CO]^+$	279 (0)	431 (8)	675 (2)
$[M-OPR^1R^2]^+$	237 (0)	313 (4)	435 (10)
$[M-OP(O)R^1R^2]^+$	222[a] (100)	297 (3)	419 (82)
$[OP(O)R^1R^2]^+$	155 (0)	231 (5)	353 (17)
$[OPR^1R^2]^+$	139 (0)	215 (67)	337 (100)
$[PR^1R^2]^+$	123 (0)	199 (6)	321 (11)
$[OPPh+H]^+$	125 (0)	125 (45)	-
$[R]^+$ (≠ Ph)	-	91 (100)	145 (20)

[a] $[M-OP(O)R^1R^2+H]^+$

B. Darstellung und Charakterisierung von (Trifluor)Acetylphosphol und -phospholan (1) und deren Oxide (2)

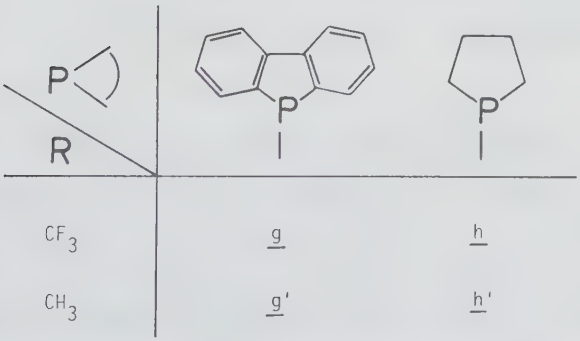
1. (Trifluor)Acetylphosphol und -phospholan (1)

Die bisher unbekannten (Trifluor)Acetylphosphole 1g,g' und -phospholane 1h,h' erhält man bei der Einwirkung von Dibenzophosphol [80] bzw. Phospholan [81] auf die Säureanhydride $[RC(O)]_2O$, welche gleichzeitig als Reaktionsmedium dienen:



(9)

1g,g',h,h'



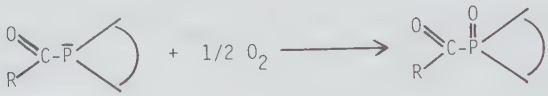
CF_3	g	h
CH_3	g'	h'

Mit Ausnahme von kristallinem 1g sind 1g',h,h' im Hochvakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die sich wie 1g in den üblichen

organischen Solventien leicht lösen. Die gelben [1g,h] bzw. farblosen [1g',h'], sehr oxidationsempfindlichen Verbindungen sind analog den (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanen (vgl. Kapitel A.1) gegenüber reinem Wasser völlig unempfindlich.

2. (Trifluor)Acetylphosphol-9-oxid und -phospholan-1-oxid (2)

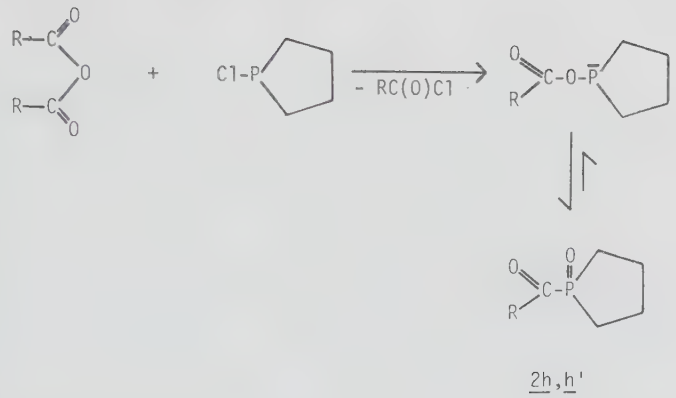
Bei der langsamen Oxidation von 1g,g',h,h' in Ether mit molekularem Sauerstoff unter rigorosem Wasserausschluß in mit Chlortrimethylsilan hydrophobierten Glasgefäßen wird selektiv der Phosphor angegriffen unter Bildung der farblosen Oxide 2g,g',h,h':



(10)

1g,g',h,h' 2g,g',h,h'

Da die entsprechenden sekundären Phosphanoxide (Dibenzophosphol-9-oxid bzw. Phospholan-1-oxid) bisher noch nicht isoliert werden konnten [82], eignet sich die in Gl.(4) angegebene Methode zur Darstellung der Phosphanoxide 2g,g',h,h' nicht. Dagegen gelingt - wie für 2h,h' gezeigt wird - die Umsetzung von 1-Chlorphospholan mit Carbonsäureanhydriden $[RC(O)]_2O$:



(11)

2h,h'

Das primär entstehende (Trifluor)Acetoxyphospholan steht mit (Trifluor)Acetylphospholan-1-oxid (2h,h') im Gleichgewicht, welches sich bei Raumtemperatur aber weit auf der Seite des Oxids befindet. Das kristalline [2h] bzw. die hochviskosen [2g,g',h'], thermisch instabilen Oxide lösen sich nur in polaren organischen Solventien. Gegenüber Wasser verhalten sich 2g,g' und 2h,h' unterschiedlich (vgl. Kapitel 4).

3. Diskussion der IR-, NMR- und Massenspektren

In den IR-Spektren von 1g,g',h,h' absorbieren die >C=O-Valenzschwingungen um 1680 cm^{-1} [1g,h'] bzw. 1712 cm^{-1} [1g,h] im Bereich bereits bekannter (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphane [1-3,10,29,39, 40,53-60]. Bei den Oxiden 2g,g',h,h' sind diese Banden in erwarteter Weise [1-3,9,10,40,50,62-65] um ca. 40 cm^{-1} [2g',h'] bzw. ca. 65 cm^{-1} [2g,h] nach höheren Wellenzahlen verschoben. Der heterocyclische Rest

beeinflußt hier wie bei den (Trifluor)Acetyl(diorganyl)-Derivaten die Lage von $\nu(\geq C{=}O)$ nur geringfügig.

In den Spektren der (Trifluor)Acetylphospholan-1-oxide (2h,h') erscheint je eine weitere $\geq C{=}O$-Bande bei 1762 cm^{-1} [2h'] bzw. 1828 cm^{-1} [2h], die auf das Vorliegen der isomeren (Trifluor)Acetoxyphospholane hinweisen [vgl. Gl.(11)]. Charakteristisch ist in den Spektren von 2g',h' das Auftreten von $\nu(P{=}O)$ um 1775 cm^{-1}. Diese Zuordnung läßt sich bei 2g,h nur bedingt vornehmen, da im Erwartungsbereich zwischen 1220 und 1120 cm^{-1} auch $\nu(CF_3)$ absorbiert.

Während in den ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren bei 2g',h' je ein Singulett auftritt, erscheint in denjenigen von 2g,h durch Kopplung mit ^{19}F je ein Quartett. Die Spektren der Oxide 2g,g',h,h' zeigen nur noch Singuletts, die gegenüber den Signalen von 1g,g',h,h' erwartungsgemäß tieffeldverschoben sind. In den ^{19}F-NMR-Spektren beobachtet man beim Übergang der Dubletts von 1g,h, die durch Kopplung mit dem Phosphor entstehen, zu den Singuletts bei 2g,h eine Verschiebung in dieselbe Richtung.

Die ausnahmslos durch einen Molekülpeak charakterisierten Massenspektren (vgl. Tabelle 11) der (Trifluor)Acetylphosphole 1g,g' und -phospholane 1h,h' sowie deren Oxide 2g,g' bzw. 2h,h' lassen das gleiche Fragmentierungsprinzip wie in den Spektren der (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphane und -phosphanoxide erkennen (vgl. Kapitel A 3.3). Der Abbau der heterocyclischen Ringe und ist ausführlich untersucht worden [83,84] und in Übereinstimmung mit den hier getroffenen Befunden.

Tabelle 10. $\geq C=O$-, P=O- und CF_3-Absorptionen [cm^{-1}] in den IR-Spektren der (Trifluor)Acetylphosphole (1g,g') und -phospholane (1h,h') und deren Oxide (2g,g' bzw. 2h,h') sowie $^{31}P-\{^1H\}$- ($CHCl_3$; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O) und ^{19}F-NMR-Spektren [$CDCl_3$; int. Standard Methyltrifluoracetat (δ umgerechnet auf $CFCl_3$)]

a. (Trifluor)Acetylphosphol (1g,g') und -phospholan (1h,h')

	$\nu(\geq C=O)$	$\nu(CF_3)$	^{31}P-NMR δ(ppm) J (Hz)	^{19}F-NMR δ(ppm) J (Hz)
1g'	1686 sst		13.1 (s)	
1h'	1674 sst		39.2 (s)	
1g	1712 sst	1272[a] st, 1201[a] st, 1161[b] sst	10.9 (q, J = 11)	-74.1 (d, J = 11)
1h	1714 sst	1275[a] st, 1209[a] st, 1172[b] sst	30.9 (q, J = 13)	-74.6 (d, J = 13)

b. (Trifluor)Acetylphosphol-9-oxid (2g,g') und -phospholan-1-oxid (2h,h')

	$\nu(\geq C=O)$	$\nu(CF_3)$	$\nu(P=O)$	^{31}P-NMR δ(ppm)	^{19}F-NMR δ(ppm)
2g'	1720 sst		1178 sst	27.9 (s)	
2h'	1722 sst		1185 sst	82.6 (s)	
2g	1785 st	1265[a] m, 1220[a] st	1175 sst	24.3 (s)	-72.5 (s)
2h	1776 sst	1271[a] m, 1221[a] st	1178 sst	74.7 (s)	-73.9 (s)

[a] $\nu_s(CF_3)$. [b] $\nu_{as}(CF_3)$. [c] $\nu(P=O) + \nu(CF_3)$

Tabelle 11

Einige MS-Daten der (Trifluor)Acetylphosphole 1g,g' und -phospholane 1h,h' und deren Oxide 2g,g' bzw. 2h,h' (m/e, Intensitäten in Klammern bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100%). Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 180°C

a. (Trifluor)Acetylphosphole 1g,g' und -phospholane 1h,h'

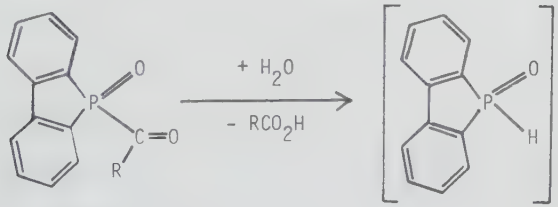
Fragment m/e	1g	1g'	1h	1h'
$[M]^+$	280 (19)	226 (24)	184 (4)	130 (9)
$[M-CO]^+$	252 (4)	198 (18)	156 (2)	102 (6)
$[M-RCO]^+$	183 (89)	183 (100)	87 (74)	87 (78)
$[RCO]^+$	97 (9)	43 (96)	97 (11)	43 (93)
$[CF_3]^+$	69 (100)	-	69 (100)	-

b. (Trifluor)Acetylphosphol-9-oxide 2g,g' und -phospholan-1-oxide 2h,h'

Fragment m/e	2g	2g'	2h	2h'
$[M]^+$	296 (7)	242 (4)	200 (14)	146 (11)
$[M-O]^+$	280 (11)	226 (12)	184 (3)	130 (6)
$[M-CO]^+$	268 (2)	214 (0)	172 (10)	118 (18)
$[M-RCO]^+$	199 (16)	199 (38)	103 (62)	103 (54)
$[M-RCO-O]^+$	183 (94)	183 (100)	87 (8)	87 (12)
$[CF_3]^+$	69 (100)	-	69 (87)	-

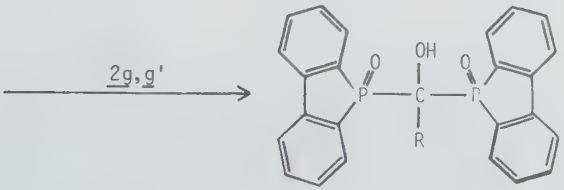
4. Verhalten von (Trifluor)Acetylphosphol-9-oxid und -phospholan-1-oxid (2) gegenüber Wasser

Im ausgeprägten Gegensatz zu (Trifluor)Acetylphospholan-1-oxid (2h,h'), das sich gegenüber stöchiometrischen Mengen Wasser indifferent verhält und somit den Acyl(dialkyl)phosphanoxiden [1-3] an die Seite gestellt werden kann, ist (Trifluor)Acetylphosphol-9-oxid wie die Acyl-(diaryl)phosphanoxide [7-10,50] gegenüber Nucleophilen, speziell Wasser, extrem empfindlich. Setzt man 2g,g' mit stöchiometrischen Mengen Wasser um, so fuhrt die hydrolytische Spaltung der P-C-Bindung unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren und wahrscheinlich des - noch nicht beschriebenen - Dibenzophosphol-9-oxids, welches in Analogie bereits bekannter Systeme [6-12] unter Protonenübertragung vom Phosphor zum Carbonylsauerstoff mit noch nicht hydrolysiertem (Trifluor)Acetylphospholoxid reagiert, zu den farblosen, in polaren organischen Mitteln löslichen phosphorylierten Alkoholen 3g,g':



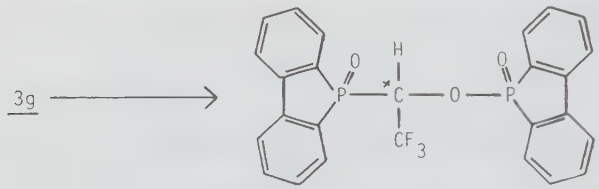
(12)

2g,g'



3g,g'

Während 3g' selbst beim Erhitzen bis weit über den Schmelzpunkt hinaus stabil ist, isomerisiert sich 3g in Lösung bereits bei Raumtemperatur, insbesondere aber beim Umkristallisieren aus siedendem CCl_4 in das entsprechende thermisch stabile, farblose Phosphinat 4g:



(13)

4g

5. Diskussion spektroskopischer Daten der Alkohole $RC[(O)P\langle)]_2OH$ (3g,g') und des Phosphinats $CF_3C[(O)P\langle)][O(O)P\langle)]H$ (4g)

In den IR-Spektren der Alkohole 3g,g' findet man neben ν(P=O) außerdem je eine charakteristische OH-Bande um 3060 cm^{-1} [6,10,66]. Sie verschwindet beim Übergang 3g ⟶ 4g zugunsten einer aliphatischen ν(*C-H) bei 2915 cm^{-1} und von ν_{as}(PO*C) bei 1052 cm^{-1}; zusätzlich treten zwischen 1280 und 1160 cm^{-1} mehrere intensive Absorptionen für $\nu(CF_3)$ und ν(P=O) auf [4,5,66] (vgl. Abbildung 6).

In den ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR-Spektren der Alkohole 3g,g' sprechen Singuletts für die magnetische Äquivalenz der beiden Phosphoratome. Verursacht durch die unterschiedliche chemische Umgebung beider P-Kerne in 4g erhält man durch gegenseitige Kopplung zwei Dubletts, wobei dasjenige des

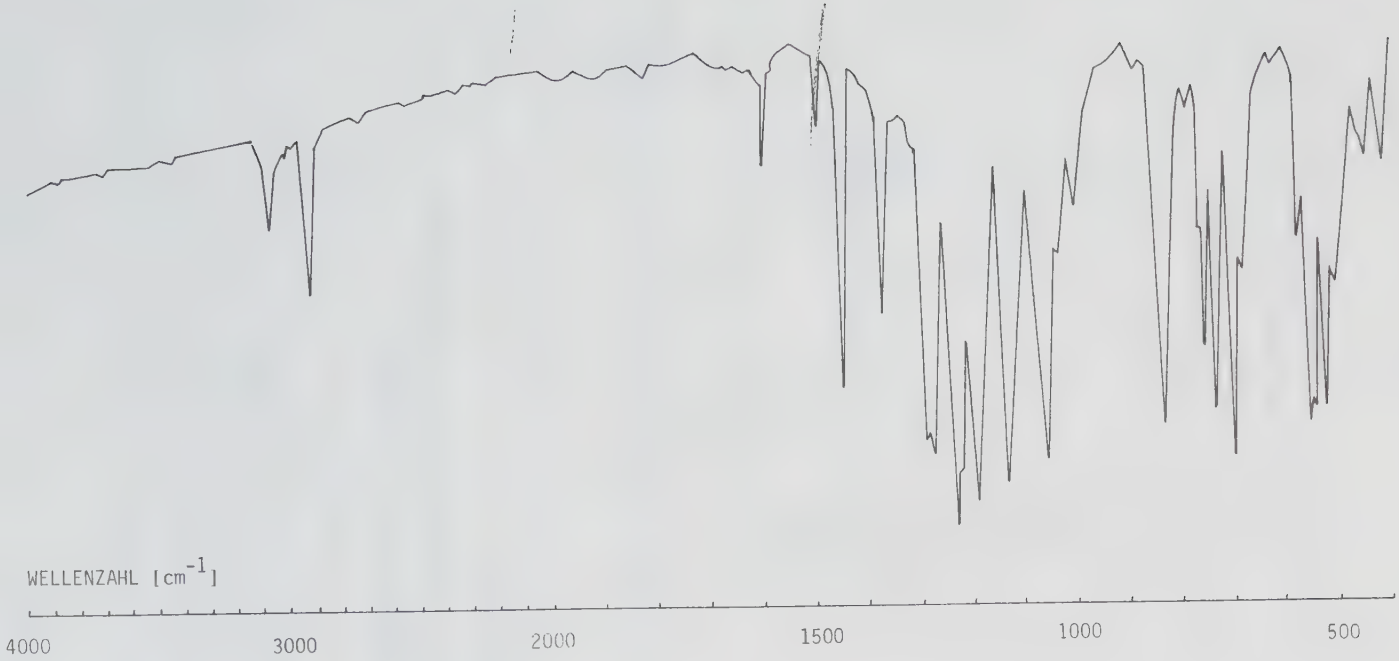


Abbildung 6

IR-Spektrum (Phase: fest/KBr) von $CF_3Cl(O)P\lessdot)][O(O)P\lessdot)]H$ (4g) im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1}

direkt an das asymmetrische *C-Atom gebundenen Phosphors durch zusätzliche Kopplung mit ^{19}F zu je zwei Quartetts aufspaltet [85] (vgl. Abbildung 7).

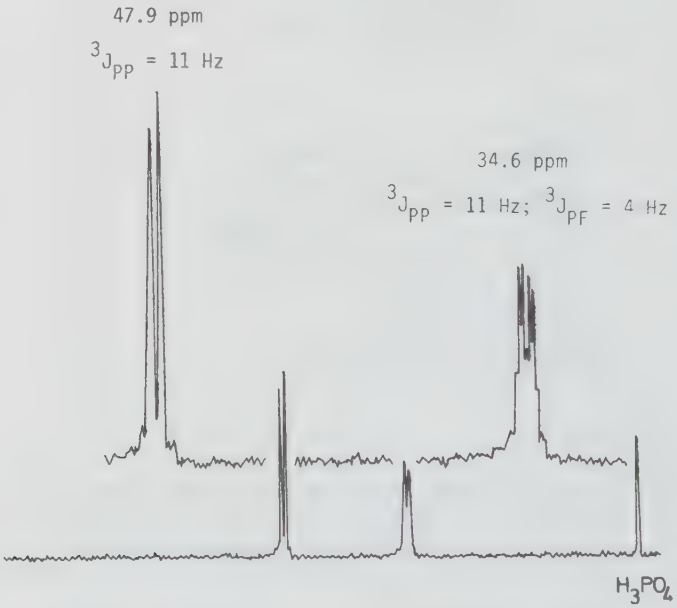


Abbildung 7

$^{31}P-\{^1H\}$- NMR-Spektrum von $CF_3C[(O)P<]][O(O)P<]]H$ (4g) ($CHCl_3$; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Im ^{19}F-NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 8) von 4g erscheint ein Dublett von Dubletts. Die größere Konstante entspricht der F-C-*C-H-, die kleinere der F-C-*C-P-Kopplung. Eine Wechselwirkung mit dem über Sauerstoff gebundenen Phosphoratom F-C-*C-O-P findet nicht statt [10]. Für das

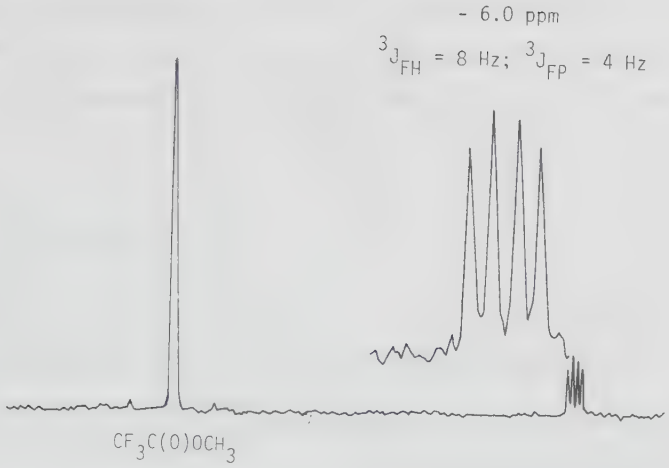
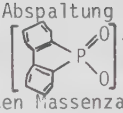
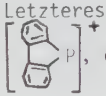


Abbildung 8

^{19}F-NMR-Spektrum von $CF_3C[(O)P$ $][O(O)P$$]H$ (4g) [$CDCl_3$]; int. Standard Methyltrifluoracetat

Proton am chiralen *C-Atom erhält man im ^{1}H-NMR-Spektrum eine first-order-Kopplung, nämlich ein Dublett von Quartetts von Dubletts [10].

Die Massenspektren der Alkohole 3g,g' und des Phosphinats 4g enthalten keine Molekülpeaks. Als Bruchstücke mit der höchsten Massenzahl erscheinen [M- $PO-H]^+$ [3g'] bzw. [M- $PO-OH]^+$ [3g] mit m/e = 242 bzw. 280. Die weitere Fragmentierung, die für das mit der Intensität I = 100% auftretende Ion [$P]^+$ ausführlich untersucht wurde [83], ist einheitlich und in Übereinstimmung mit anderen phosphorylierten Alkoholen [10].

Die Abspaltung des für das Phosphinat 4g charakteristischen Bruchstücks  aus dem intakten Molekül liefert das Ion mit der höchsten Massenzahl mit m/e = 281. Letzteres eliminiert sukzessiv den Sauerstoff und ergibt mit I = 100%  , das wie beschrieben [83] weiter zerfällt.

C. Sterische und elektronische Einflüsse der an den Phosphor gebundenen Organylreste in Acylphosphanen, -phospholen und -phospholanen (1) und deren Oxide (2)

1. (Trifluor)Acetylphosphane, -phosphole und -phospholane (1)

Im Gegensatz zu den Aroyl(diorganyl)phosphanen, deren Affinität gegenüber molekularem Sauerstoff wesentlich von Substituenten am Phenylkern der Aroylgruppe beeinflußt wird sind Phosphane mit anderen, auch ungesättigten und heterocyclischen Acylgruppen [40] unabhängig von solchen Resten sehr leicht oxidierbar [1-3].

Die direkt an den Phosphor gebundenen Organylgruppen zeigen indessen eine nicht unerhebliche Wirkung auf die chemischen Eigenschaften von (Trifluor)Acetylphosphanen. Dabei spielen weniger elektronische als vielmehr sterische Effekte eine Rolle. So sind bei phenylkernsubstituierten Derivaten die elektronischen Auswirkungen von Resten mit +I- und -I-Polarisierung zu vernachlässigen. $CF_3C(O)P(C_6H_4CH_3\text{-}4)_2$ [58]

und $RC(O)P(C_6H_4CF_3\text{-}3)_2$ (1e,e') unterscheiden sich zum Beispiel weder untereinander noch merklich von $RC(O)PPh_2$ (R = CH_3, CF_3) [29,39]. Während es sich bei letzteren um sehr oxidationsempfindliche Systeme handelt, ist die Beständigkeit der Dimestiyl-Verbindungen $RC(O)P(Mes)_2$ (1f,f') gegenüber molekularem Sauerstoff sicherlich auf eine sterische Hinderung der ortho-ständigen, den Phosphor räumlich abschirmenden [41,42] Methylgruppen zurückzuführen. Die in den UV-Spektren von Triarylphosphanen [86] auftretende längerwellige Bande wird bei den Diaryl(trifluoracetyl)phosphanen infolge Verlängerung des Konjugationssystems durch die $\overline{P}\text{-}C\lessgtr^{O}_{R}$ - Gruppe bathochrom verschoben. Gegenüber $CF_3C(O)PPh_2$ [12] und 1e erscheint im UV-Spektrum von 1f diese Bande bei kleineren Wellenzahlen. Auch beim Übergang von PPh_3 zu $P(Mes)_3$ beobachtet man mit zunehmender räumlicher Behinderung ein Absinken dieser Bande nach niedrigerer Energie [86].

Der Austausch eines oder beider Arylreste(s) durch eine bzw. zwei Alkylgruppe(n) am Phosphor ändert an der Aufnahmebereitschaft von (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanen für molekularen Sauerstoff nur wenig. So sind die (Trifluor)Acetyl(alkylaryl)- (1a,a'-d,d') und -(dialkyl)phosphane [1-3,10] sehr oxidationsempfindlich. Das freie Elektronenpaar des in den Ring eingebauten Phosphoratoms in den (Trifluor)-Acetylphospholen (1g,g') und -phospholanen (1h,h') ist ebenso leicht blockierbar. Dieses Verhalten von 1g,g' wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Phosphor ein nicht in das aromatische System miteinbezogenes freies Elektronenpaar besitzt [87] und von dem carbocyclischen Ringsystem räumlich kaum abgeschirmt wird [88]. Somit liegt für den den Phosphor angreifenden Sauerstoff keine sterische Hinderung vor.

2. (Trifluor)Acetylphosphanoxide, -phospholoxide und -phospholanoxide (2)

Bei den α-Keto-Phosphorylverbindungen des Typs -C(O)-P(O)≤ läßt sich in Abhängigkeit von der Natur der beiden Organylreste am Phosphor eine quantitative Reihe zunehmender Reaktivität aufstellen [89]:

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OR')_2\ [90\text{-}93] \;>\; R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{P}}(OR')R'\ [94\text{-}97] \;>\; R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{P}}R^1R^2\ [1\text{-}3,7\text{-}10]$$

Innerhalb der Klasse der (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphanoxide bewirkt die sukzessive Substitution von Alkyl- durch Arylgruppen am P-Atom eine weitere erhebliche Reaktivitätssteigerung [89] in der Folge

$$R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{P}}(Alkyl)_2\ [1\text{-}3]$$

$$> \quad R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{P}}(Alkyl)(Aryl)\ [10,33,45]$$

$$> \quad R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{P}}(Aryl)_2\ [7\text{-}10,50]$$

Die (Trifluor)Acetyl(dialkyl)phosphanoxide, $RC(O)P(O)(Alkyl)_2$, sind stabile, für Alkyl = CH_3 [1,62] destillierbare Flüssigkeiten, welche von Wasser nicht angegriffen werden [40]. Das gleiche Verhalten zeigen die den Phosphor in einem gesättigten aliphatischen Ring enthaltenden (Trifluor)-Acetylphospholan-1-oxide (2h,h'). Der Austausch eines Alkylrestes durch eine Phenylgruppe bewirkt neben einer erheblichen Abnahme der Thermostabilität vor allem eine Zunahme der Affinität gegenüber Wasser, die bei den (Trifluor)Acetyl(diaryl)phosphanoxiden [7-10,50] eine nochmalige Steigerung erfährt. Nur die (Trifluor)Acetyl(dimesityl)phosphanoxide (2f,f') bilden

infolge sterischer Hinderung durch die räumlich anspruchsvollen Mesityl-Kerne eine Ausnahme. Aufgrund von kinetischen Untersuchungen über die Hydrolyse von am Phenylkern methylsubstituierten Diarylphosphinsaureamiden sind die elektronischen Einflüsse dieser Methylgruppen vernachlässigbar [98]. Die durch die t-Butylgruppe hervorgerufene sterische Hinderung spielt eine vergleichsweise geringe Rolle [99,100]. Für die Hydrolysegeschwindigkeit, die qualitativ in der Reihe

$RC(O)P(O)Ph_2$ > 2e,e' > 2g,g' > 2a,a' ≈ 2b,b' > 2c,c' > 2d,d' ≫ 2f,f'

abnimmt, sind mit einer Ausnahme elektronische Effekte verantwortlich. Letzteres gilt auch für die Abnahme der Reaktivität gegenüber sekundären Phosphanoxiden in der Reihenfolge

$RC(O)P(O)Ph_2$ > 2e,e' > 2g,g' > 2a,a' ≈ 2b,b' > 2c,c' ≫ 2d,d' = 2f,f' = 2h,h'.

Dabei nehmen die gemischt aliphatisch-aromatischen (Trifluor)Acetylphosphanoxide 2a,a'-d,d' eine echte Mittelstellung zwischen den gegenüber Nucleophilen äußerst empfindlichen (Trifluor)Acetyl(diaryl)- [7-10,50] und den sehr stabilen -(dialkyl)-Derivaten [1-3] ein, die sich nicht oder nur unter sehr drastischen Bedingungen [10] mit sekundären Phosphanoxiden umsetzen. Die Phospholoxide 2g,g' entsprechen in ihrem chemischen Verhalten den Diaryl-, die Phospholanoxide 2h,h' den Dialkylphosphanoxiden.

Die Umlagerungstendenz der Alkohole $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$ (3) in die Phosphinate $RC[(O)PR^1R^2][OP(O)R^1R^2]H$ (4) ist in hohem Maße von den elektronischen Einflüssen des Restes R abhängig [10]. Während sich die Alkohole mit R = CH_3 mit zwei Ausnahmen ($R^1 = R^2 = CH_3$ [10], Bu [101]) nicht in die Phosphinate umlagern lassen, beobachtet man für R = CF_3 eine in der Reihe $RC[(O)PPh_2]_2OH$ > 3d > 3g > 3a > 3b ≫ 3c abnehmende Tendenz zur Isomerisation.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

I. Arbeitsmethodik

Mit Ausnahme der Oxidationen erfolgten alle Umsetzungen unter N_2-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb) und N_2-gesättigten Lösungsmitteln. Für die Oxidationen wurde sorgfältig getrockneter (mehrere U-Rohre mit P_4O_{10} und Molekularsieb) Sauerstoff verwendet. Zur Hydrophobierung der Glasoberfläche wurden alle Reaktionsgefässe mit Chlortrimethylsilan behandelt.

II. Darstellung der Ausgangsverbindungen

$(CH_3)_3Si$-P(Me)Ph [31], $(CH_3)_3Si$-P(cyclo-C_6H_{11})Ph [31] und das noch unbekannte $(CH_3)_3Si$-P(Benz)Ph werden aus den entsprechenden Natriumphosphiden [31] und $(CH_3)_3SiCl$ dargestellt.

Benzylphenyl(trimethylsilyl)phosphan: Einwaage 22.2 g (0.1 mol) NaP(Benz)Ph und 10.8 g (0.1 mol) $(CH_3)_3SiCl$. Reaktionsmedium 250 ml THF. Ausbeute 20.1 g (74%). Farblose Flüssigkeit, Sdp. 86°C/1.3 10^{-5} bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.06 [s, $(CH_3)_3Si$], 2.90 (s, PCH_2- [102]).- ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = -74.2 (s).

$C_{16}H_{21}PSi$ (272.4)

Ber. C 70.55 H 7.77 P 11.37

Gef. C 70.37 H 7.57 P 10.68

Molmasse: 281 (osmometrisch in $CHCl_3$)

$(CH_3)_3Si$-P(tBu)Ph [32] erhält man aus $(CH_3)_3Si$-MgCl und Ph(tBu)PCl [103], welches aus $PhPCl_4$ [104] und tBuLi [105] dargestellt wird.

Die Natriumphosphide NaP(Me)Ph [31] und NaP(cyclo-C_6H_{11})Ph [31] lassen sich durch Umsetzung der tertiären Phosphane $Ph_2(Me)P$ [106] bzw. Ph_2(cyclo-C_6H_{11})P [107] mit Natrium in THF [31] oder flüssigem NH_3 [108] gewinnen. Unter denselben Bedingungen spaltet Ph_2(Benz)P [109] die aliphatische Benzylgruppe ab, da $Benz^-$ eine größere Beständigkeit als Ph^- besitzt [110]. NaP(Benz)Ph entsteht aber aus $Ph(Benz)_2P$ [111] und Natrium, während $(Benz)_3P$ [112] nicht mehr reagiert. Versuche, aus Ph_2(Vinyl)P [113] eine Phenylgruppe abzuspalten, scheiterten, da bei -78°C in flüssigem Ammoniak die Doppelbindung angegriffen wird [114] und das bei 20°C in THF entstehende NaPh sich an die Doppelbindung addiert [115].

Weder $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3P$ [116] noch $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_2PhP$ [117] reagieren mit Alkalimetallen, selbst nicht in siedendem Dioxan. Ebenso findet bei den Oxiden $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3PO$ und $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_2PhPO$ [117], die über kein an der Mesomerie beteiligtes freies Elektronenpaar verfügen, unter denselben Bedingungen keine Umsetzung statt.

Tris(3-trifluormethylphenyl)phosphanoxid: Zu einer Lösung von 2.33 g (5 mmol) $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3P$ in 30 ml Aceton tropft man 2 ml 30proz. H_2O_2, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 20°C scheidet sich ein Öl ab, das abgetrennt und 2 h mit 50 ml Petrolether

(Sdb. 30 - 50°C) gerührt. Dabei kristallisiert $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3PO$ aus. Ausbeute 1.47 g (61%). Schmp. 91°C (aus $CHCl_3$).- ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -84.1 (s).- ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 31.8 (s).- MS (70 eV): m/e = 482 (82%, M^+); 481 (100%, M-H); 466 (20%, M-$CF_3C_6H_4$); 321 (22%, M-$CF_3C_6H_4$); 145 (18%, $CF_3C_6H_4$).

$C_{21}H_{12}F_9OP$ (482.3)

Ber.	C	52.29	H	2.51	F	35.45	P 6.42
Gef.	C	52.59	H	2.33	F	35.29	P 6.03

Molmasse: 482 (massenspektroskopisch)

$(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3PO$ kann ebenfalls durch Hydrolyse [118] des entsprechenden Dibromphosphorans dargestellt werden.

Dibromtris(3-trifluormethylphenyl)phosphoran: Eine Lösung von 14.5 g (30 mmol) $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3P$ in 30 ml Benzol wird mit 50 ml Ether verdünnt. Diese Mischung versetzt man tropfenweise mit einer Lösung von 4.8 g (30 mmol) Brom in 30 ml Benzol, wobei sofort Farbaufhellung eintritt. Nach 30 min fallen gelbliche, sehr hygroskopische Kristalle von $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_3PBr_2$ aus, die abfiltriert (D3) und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 13.1 g (70%). Schmp. 204°C (aus CH_3CN).- ^{19}F-NMR: δ = -84.3 (s).- ^{31}P-$\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 34.7 (s).

$C_{21}H_{12}Br_2F_9P$ (627.1)

Ber.	C	40.22	H	1.93	Br	25.48	F 27.26 P 5.10
Gef.	C	40.27	H	1.85	Br	25.85	F 27.80 P 4.55

$(3\text{-}CF_3C_6H_4)_2PH$ [34] entsteht bei der Umsetzung von $LiAlH_4$ mit $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_2PCl$ [119], welches aus dem aus $Et_2N\text{-}PCl_2$ [120] und $3\text{-}CF_3C_6H_4\text{-}MgBr$ darstellbaren $Et_2N\text{-}P(C_6H_4CF_3\text{-}3)$ [119] durch Reaktion mit HCl-Gas synthetisiert werden kann.

Die Reduktion von $(Mes)_2P(O)Cl$ [42], welches aus $(Mes)_2PO_2H$ [35] und Thionylchlorid erhalten wird, mit $PhSiH_3$ [121] liefert $(Mes)_2PH$ [35]. Dimesitylphosphinsäure ist in einer Grignard-Reaktion mit Mes-MgBr und $POCl_3$ zugänglich.

Dibenzophosphol [80] wird aus 9-Phenyldibenzophosphol [122] durch Reaktion mit Lithium in THF und anschließender Hydrolyse dargestellt. 9-Phenyldibenzophosphol entsteht bei der Einwirkung von $LiNEt_2$ [123] auf Ph_4PBr [124].

Phospholan [81] erhält man aus 1-Phenylphospholan [125] und PCl_3 bei 280°C im Einschlußrohr und anschließender Reduktion des dabei entstehenden 1-Chlorphospholans [81] mit $LiAlH_4$. Bei der Umsetzung von 1-Phenylphospholan mit Alkalimetallen in THF oder flüssigem NH_3 findet eine Spaltung des heterocyclischen Ringes statt.

Die sekundären Phosphanoxide HP(O)(Benz)Ph [126] und HP(O)(cyclo-C_6H_{11})Ph [127] bzw. HP(O)$(C_6H_4CF_3\text{-}3)_2$ [128] und HP(O)$(Mes)_2$ [41] bilden sich aus PhPH(O)(OEt) [126] bzw. HP(O)$(OEt)_2$ [129] und den entsprechenden Grignard-Verbindungen. HP(O)(tBu)Ph [130] erhält man aus $PhPCl_2$ und tBu-MgBr und anschließender Hydrolyse.

Triphenylphosphan war ein Geschenk der BASF Aktiengesellschaft.

III. Bemerkungen zu den Analysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte erfolgte mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. Zur Analyse des Phosphorgehaltes wurden die Verbindungen nach WURTZ-

SCHMITT [131] mit Na_2O_2 und Ethylenglykol in der PARR-Bombe [132] aufgeschlossen, Phosphor als $MgNH_4PO_4$ [133] gefällt und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gravimetrisch ermittelt [134]. Fluor bzw. Brom wurden nach dem Aufschluß nach SCHÖNINGER [135] titrimetrisch mit $CeCl_3$ gegen Murexid nach BRUNISHOLZ und MICHOT [136] bzw. mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon nach DIRSCHEL und ERNE [137] bestimmt .

IV. Bemerkungen zu den Messungen

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 12 Gitterspektralphotometer bzw. einem Fourier-Transform-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113 c registriert. Zur Aufnahme der ^1H-, ^{19}F- und ^{31}P-NMR-Spektren diente ein Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 [Meßfrequenzen 80.00, 75.26 bzw. 32.39 MHz; int. Standard TMS, Methyltrifluoracetat (δ umgerechnet auf $CFCl_3$) bzw. ext. Standard 85 proz. Phosphorsäure/D_2O]. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Spektralphotometer, Modell PH 1, unter Verwendung eines Coherent Krypton-Lasers (Erregerlinie 647.1 nm; Energie 300 mW) aufgenommen. Zur Registrierung der UV-Spektren (in $CHCl_3$) diente ein Beckman Acta M VII Spektralphotometer. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Varian MAT 711 A. Die Molmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer bestimmt.

A. Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der (Trifluor)-Acetylphosphane (1)

a. aus $(CH_3)_3Si\text{-}PR^1R^2$ und $RC(O)Cl$ [1a,a'-d,d']

Eine Lösung von 50 mmol $(CH_3)_3Si\text{-}PR^1R^2$ in 250 ml Diethylether wird bei -70°C [1a-d] bzw. -10°C [1a'-d'] mit der äquimolaren Menge Säurechlorid versetzt. Nach dem Erwärmen auf 20°C rührt man 3 h, entfernt das Lösungsmittel und gebildetes $(CH_3)_3SiCl$ im Hochvakuum und reinigt 1a,a'-d,d' durch fraktionierende Hochvakuumdestillation.

b. aus HPR^1R^2 und $[CF_3C(O)]_2O$ [1e,f]

Zu 50 mmol HPR^1R^2 werden bei -196°C etwa 100 mmol $[CF_3C(O)]_2O$ kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man 3 h und zieht bei 20°C überschüssiges Anhydrid und Trifluoressigsäure im Hochvakuum ab. 1e wird durch fraktionierende Hochvakuumdestillation gereinigt; 1f entsteht analysenrein.

c. aus HPR^1R^2 und $CH_3C(O)Cl$ [1e',f']

Zu 100 ml einer etherischen Lösung von 50 mmol $CH_3C(O)Cl$ tropft man bei 20°C eine Lösung von je 50 mmol HPR^1R^2 und NEt_3 in 200 ml Diethylether. Nach 1 h Rühren wird ausgefallenes $[HNEt_3]Cl$ abfiltriert (D3), das Lösungsmittel des Filtrats im Hochvakuum abgezogen und 1e',f' durch fraktionierende Hochvakuumdestillation gereinigt.

d. aus H-P und $[RC(O)]_2O$ [1g,g',h,h']

Zu 25 mmol Dibenzophosphol bzw. Phospholan gibt man 75 mmol Säureanhydrid und rührt 2 h bei 20°C, wobei Dibenzophosphol unter Auflösung reagiert. Während 1g schon beim Einengen der Lösung im Hochvakuum kri-

stallin anfällt, anschließend filtriert (D3) wird und im Vakuum getrocknet werden kann, müssen bei 1g',h,h' das Lösungsmittel (Säureanhydrid) und die entstandene Säure vollständig entfernt werden. Hierbei bleibt ein Öl zurück, welches sich durch fraktionierende Hochvakuumdestillation reinigen läßt.

1. Methylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1a)

Ausbeute 7.6 g (69%). Sdp. $34^{o}C/1.3 \cdot 10^{-5}$ bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.65 (d, J = 2.5 Hz; PCH_3).

$C_9H_8F_3OP$ (220.1)

Ber. C 49.11 H 3.66 F 25.89 P 14.07

Gef. C 49.54 H 3.59 F 25.62 P 13.99

Molmasse: 220 (massenspektroskopisch)

2. Benzylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1b)

Ausbeute 10.8 g (73%). Sdp. $122^{o}C/1.3 \cdot 10^{-5}$ bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.9 (s, PCH_2- [102]).

$C_{15}H_{12}F_3OP$ (296.2)

Ber. C 60.82 H 4.08 F 19.24 P 10.45

Gef. C 61.17 H 4.16 F 19.63 P 10.34

Molmasse: 296 (massenspektroskopisch)

3. Cyclohexylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1c)

Ausbeute 9.6 g (67%). Sdp. $74^{o}C/1.3 \cdot 10^{-5}$ bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.0 - 2.7 (m, PC_6H_{11}).

$C_{14}H_{16}F_3OP$ (288.2)

Ber. C 58.34 H 5.59 F 19.77 P 10.74

Gef. C 57.97 H 6.14 F 20.38 P 10.31

Molmasse: 288 (massenspektroskopisch)

4. t-Butylphenyl(trifluoracetyl)phosphan (1d)

Ausbeute 9.6 g (73%). Sdp. 69°C/1.3·10^{-5} bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.2 [d, J = 14 Hz; $PC(CH_3)_3$].

$C_{12}H_{14}F_3OP$ (262.2)

Ber. C 54.97 H 5.38 F 21.73 P 11.81

Gef. C 54.48 H 5.75 F 22.12 P 11.62

Molmasse: 262 (massenspektroskopisch)

5. Trifluoracetyl-bis(3-trifluormethylphenyl)phosphan (1e)

Ausbeute 7.7 g (62%). Sdp. 98°C/1.3·10^{-5} bar.- UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 37170, 36360, 28910, 27930, 26950 cm^{-1}.

$C_{16}H_8F_3OP$ (418.2)

Ber. C 45.95 H 1.93 F 40.88 P 7.41

Gef. C 45.51 H 2.00 F 40.67 P 7.02

Molmasse: 418 (massenspektroskopisch)

6. Trifluoracetyl-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (1f)

Ausbeute 18.3 g (100%). Schmp. 96°C.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.23 (s, 2,6-$CH_3C_6H_2$); 2.28 (s, 4-$CH_3C_6H_2$); 6.89 [dq, J = 3 Hz; PC_6H_2; J = 0.6 Hz; $PC_6H_2(CH_3)_3$].- UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 37040, 27160 cm^{-1}.- Raman (Phase: fest): 1680 cm^{-1} s (>C=O).

$C_{20}H_{22}F_3OP$ (366.4)

Ber. C 65.57 H 6.05 F 15.56 P 8.45

Gef. C 65.58 H 6.22 F 15.16 P 8.28

Molmasse: 366 (massenspektroskopisch)

7. 9-Trifluoracetyldibenzophosphol (1g)

Ausbeute 6.0 g (86%). Schmp. 53°C.

$C_{14}H_8F_3OP$ (280.2)

Ber. C 60.01 H 2.88 F 20.34 P 11.05

Gef. C 59.82 H 2.53 F 20.78 P 10.78

Molmasse: 280 (massenspektroskopisch)

8. 1-Trifluoracetylphospholan (1h)

Ausbeute 2.8 g (61%). Sdp. 63 - 66°C/$1.3 \cdot 10^{-5}$ bar.

$C_6H_8F_3OP$ (184.1)

Ber. C 39.14 H 4.38 F 30.96 P 16.82

Gef. C 39.32 H 4.06 F 31.25 P 16.11

Molmasse: 184 (massenspektroskopisch)

9. Acetyl(methylphenyl)phosphan (1a')

Ausbeute 6.5 g (78%). Sdp. 46°C/$1.3 \cdot 10^{-5}$ bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.10 (d, J = 6 Hz; CH_3COP), 1.49 (d, J = 2.5 Hz; PCH_3).- Raman (Phase: flüssig): 1666 cm^{-1} s (>C=O).

$C_9H_{11}OP$ (166.2)

Ber. C 65.06 H 6.67 P 18.64

Gef. C 65.09 H 6.79 P 19.01

Molmasse: 166 (massenspektroskopisch)

10. Acetyl(benzylphenyl)phosphan (1b')

Ausbeute 10.3 g (84%). Sdp. 105°C/1.3·10^{-5} bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.1 (d, J = 6 Hz; CH_3COP), 2.9 (s, PCH_2- [102]).- Raman (Phase: flüssig): 1670 cm^{-1} m (>C=O).

$C_{15}H_{15}OP$ (242.3)

Ber. C 74.37 H 6.24 P 12.78

Gef. C 74.08 H 6.02 P 12.23

Molmasse: 242 (massenspektroskopisch)

11. Acetyl(cyclohexylphenyl)phosphan (1c')

Ausbeute 8.5 g (73%). Sdp. 102°C/1.3·10^{-5} bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 - 2.0 (m, PC_6H_{11}), 2.1 (d, J = 6 Hz; CH_3COP).- Raman (Phase: flüssig): 1673 cm^{-1} s (>C=O).

$C_{14}H_{19}OP$ (234.3)

Ber. C 71.77 H 8.17 P 13.22

Gef. C 71.57 H 7.81 P 12.98

Molmasse: 234 (massenspektroskopisch)

12. Acetyl(t-butylphenyl)phosphan (1d')

Ausbeute 7.2 g (71%). Sdp. 64°C/1.3·10^{-5} bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.1 [d, J = 13 Hz; $PC(CH_3)_3$], 2.2 (d, J = 6 Hz; CH_3COP).- Raman (Phase: flüssig): 1672 cm^{-1} s (>C=O).

$C_{12}H_{17}OP$ (208.2)

Ber. C 69.21 H 8.23 P 14.87

Gef. C 69.24 H 7.65 P 14.32

Molmasse: 208 (massenspektroskopisch)

13. Acetylbis(3-trifluormethylphenyl)phosphan (1e')

Ausbeute 10.7 g (59%). Sdp. $85^{o}C/1.3 \cdot 10^{-5}$ bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.1 (d, J = 6 Hz; CH_3COP).- ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -84.5 (s).

$C_{16}H_{11}F_6OP$ (364.2)

Ber. C 52.76 H 3.04 F 31.30 P 8.50

Gef. C 52.59 H 2.83 F 31.56 P 8.03

Molmasse: 364 (massenspektroskopisch)

14. Acetylbis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (1f')

Ausbeute 10.0 g (65%). Sdp. $124^{o}C/1.3 \cdot 10^{-5}$ bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.1 (d, J = 9 Hz; CH_3COP), 2.24 (s, 2,6-$CH_3C_6H_2$), 2.26 (s, 4-$CH_3C_6H_2$), 6.88 [dq, J = 3 Hz; PC_6H_2; J = 0.6 Hz; $PC_6H_2(CH_3)_3$].- Raman (Phase: fest): 1672 cm^{-1} s (>C=O).

$C_{20}H_{25}OP$ (312.4)

Ber. C 76.89 H 8.06 P 9.91

Gef. C 76.41 H 7.82 P 9.46

Molmasse: 312 (massenspektroskopisch)

15. 9-Acetyldibenzophosphol (1g')

Ausbeute 4.4 g (78%). Sdp. $178^{o}C/1.3 \cdot 10^{-5}$ bar.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.3 (d, J = 4 Hz; CH_3COP).- Raman (Phase: flüssig): 1686 cm^{-1} s (>C=O).

$C_{14}H_{11}OP$ (226.2)

Ber. C 74.33 H 4.90 P 13.69

Gef. C 73.65 H 5.33 P 13.18

Molmasse: 226 (massenspektroskopisch)

16. 1-Acetylphospholan (1h')

Ausbeute 1.7 g (54%). Sdp. 106°C/1.3·10^{-5} bar.

$C_6H_{11}OP$ (130.1)

Ber. C 55.38 H 8.52 P 23.80

Gef. C 54.82 H 8.02 P 23.11

Molmasse: 130 (massenspektroskopisch)

B. Oxidation von 1e,e',f,f' mit Wasserstoffperoxid

5 mmol 1e,e',f,f' werden in 30 ml Aceton unter Rühren bei 20°C mit 3 ml einer 30proz. wässrigen H_2O_2-Lösung versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 20°C verdünnt man mit 100 ml Wasser, wobei die farblosen Verbindungen $(3\text{-}CF_3C_6H_4)_2PO_2H$ bzw. $HP(O)(Mes)_2 \cdot 1.5\ H_2O_2$ ausfallen.

1. Bis(3-trifluormethylphenyl)phosphinsäure

Ausbeute 1.5 g (85%). Schmp. 127°C (aus Diethylether).- IR (fest/KBr): 1131 sst (P=O); 975 cm^{-1} m (P-OH).- ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -84.6 (s).- $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 27.4 (s).- MS (70 eV): m/e = 355 (78%, M+H); 354 (38%, M^+); 338 (100%, M-O); 337 (96%, M-OH); 145 (38%, $CF_3C_6H_4^+$).

$C_{14}H_9F_6O_2P$ (354.2)

Ber. C 47.47 H 2.56 F 32.18 P 8.74

Gef. C 47.52 H 2.44 F 31.88 P 8.41

Molmasse: 354 (massenspektroskopisch)

2. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid · 1.5 H_2O_2

Ausbeute 1.4 g (86%). Schmp. u. Zers. 136°C (aus Aceton/Wasser).- IR (fest/KBr): 3290 st, 3220 m-st (OH); 2415 m (PH); 1143 cm^{-1} sst (P=O).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.28 (s, 4-$CH_3C_6H_2$), 2.38 (s, 2,6-$CH_3C_6H_2$), 6.87 (d, J = 4 Hz; PC_6H_2), 8.53 (d, J = 485 Hz; PH), 9.3 (breites Signal, H_2O_2).- ^{31}P-{^{1}H}-NMR ($CHCl_3$): δ = 10.9 (s).- MS (70 eV): m/e = 286 (11%, M-1.5 H_2O_2); 271 (100%, M+H-1.5 H_2O_2-O); 119 (12%, Mes^+).

$C_{18}H_{26}O_4P$ (337.4)

Ber. C 64.08 H 7.76 P 9.18

Gef.. C 64.15 H 7.68 P 8.87

Molmasse: 303 (osmometrisch in $CHCl_3$)

C. Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der (Trifluor)-Acetylphosphanoxide (2)

a. durch Oxidation [2a,a',g,g']

Man leitet bei 20°C durch eine Lösung von 20 mmol 1a,a',g,g' in 50 ml Diethylether getrockneten Sauerstoff. Die Gaszufuhr muß so reguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. Im Falle von 1a,g entfärbt sich die Lösung nach beendeter Reaktion. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben 2a,a',g,g' in quantitativer Ausbeute zurück.

b. aus $HP(O)R^1R^2$ und $[RC(O)]_2O$ [2b,b'-f,f']

Zu 20 mmol $HP(O)R^1R^2$ werden bei -196°C etwa 50 mmol $[CF_3C(O)]_2O$ kondensiert. Man erwärmt das Gemisch auf 0°C und rührt 1 h; anschließend wird überschüssiges Anhydrid und die gebildete Trifluoressigsäure bei

20°C im Hochvakuum abgezogen. 2b-f entstehen analysenrein in quantitativer Ausbeute.

Zu 20 mmol $HP(O)R^1R^2$ tropft man unter Kühlung (-10°C) die äquimolare Menge $[CH_3C(O)]_2O$. Dann erwärmt man das Gemisch 30 min auf 40°C und zieht anschließend die entstanden Essigsäure im Hochvakuum ab. 2b'-f' entstehen analysenrein in quantitativer Ausbeute.

c. aus Cl-P und $[RC(O)]_2O$ [2h,h']

Zu 20 mmol Cl-P kondensiert man bei -196°C [2h] bzw. tropft bei -60°C [2h'] etwa 60 mmol $[RC(O)]_2O$ und rührt nach Erwärmen auf Raumtemperatur 2 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels und entstandenem Säurechlorid im Hochvakuum bleiben 2h,h' zurück, wobei 2h nach Rühren mit Diethylether bei 20°C auskristallisiert.

1. Methylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2a)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.55 (d, J = 14 Hz; PCH_3).

$C_9H_8F_3O_2P$ (236.1)

Ber. C 45.78 H 3.41 F 24.14 P 13.12

Gef. C 46.19 H 3.25 F 22.94 P 12.55

Molmasse: 236 (massenspektroskopisch)

2. Benzylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2b)

$C_{15}H_{12}F_3O_2P$ (312.2)

Ber. C 57.70 H 3.87 F 18.25 P 9.92

Gef. C 58.11 H 4.31 F 17.99 P 9.52

Molmasse: 312 (massenspektroskopisch)

3. Cyclohexylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2c)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.1 - 2.1 (m, PC_6H_{11}).

$C_{14}H_{16}F_3O_2P$ (304.2)

Ber. C 55.27 H 5.30 F 18.73 P 10.18

Gef. C 54.84 H 5.75 F 19.25 P 10.38

Molmasse: 304 (massenspektroskopisch)

4. t-Butylphenyl(trifluoracetyl)phosphanoxid (2d)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.3 [d, J = 17 Hz; $PC(CH_3)_3$].

$C_{12}H_{14}F_3O_2P$ (278.2)

Ber. C 51.81 H 5.07 F 20.48 P 11.13

Gef. C 51.49 H 5.18 F 20.79 P 11.29

Molmasse: 278 (massenspektroskopisch)

5. Trifluoracetyl-bis(3-trifluormethylphenyl)phosphanoxid (2e)

Schmp. 95 - 98°C (aus $CHCl_3$/n-Hexan).- UV ($CHCl_3$): λ_{max} = 37040, 36360 cm^{-1}.

$C_{16}H_8F_9O_2P$ (434.2)

Ber.. C 44.26 H 1.85 F 39.38 P 7.13

Gef. C 44.00 H 1.57 F 38.97 P 6.88

Molmasse: 434 (massenspektroskopisch)

6. Trifluoracetyl-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid (2f)

Schmp. 114 - 115°C.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.28 (s, 2,6-$CH_3C_6H_2$), 2.38 (s, 4-$CH_3C_6H_2$), 6.80 (d, J = 4 Hz; PC_6H_2).- Raman (Phase: fest): 1773 s (>C=O); 1252 m (CF_3); 1211 ss, 1158 cm^{-1} s ν(P=O) + ν(CF_3).

$C_{20}H_{22}F_3O_2P$ (382.4)

Ber. C 62.82 H 5.80 F 14.91 P 8.10

Gef. C 62.67 H 5.98 F 14.59 P 8.81

Molmasse: 382 (massenspektrometrisch)

7. 9-Trifluoracetyldibenzophosphol-9-oxid (2g)

$C_{14}H_8F_3O_2P$ (296.2)

Ber. C 56.77 H 2.72 F 19.24 P 10.46

Gef. C 56.34 H 2.51 F 19.43 P 10.10

Molmasse: 296 (massenspektroskopisch)

8. 1-Trifluoracetylphospholan-1-oxid (2h)

Ausbeute 3.1 g (79%). Schmp. 106°C.

$C_6H_8F_3O_2P$ (200.1)

Ber. C 36.01 H 4.03 F 28.48 P 15.48

Gef. C 35.85 H 3.59 F 28.59 P 15.00

Molmasse: 200 (massenspektroskopisch)

9. Acetyl(methylphenyl)phosphanoxid (2a')

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.0 (d, J = 14 Hz; PCH_3).- Raman (Phase: flüssig): 1719 s (>C=O); 1185 cm^{-1} s (P=O).

$C_9H_{11}O_2P$ (182.2)

Ber. C 59.34 H 6.09 P 17.00

Gef. C 59.52 H 6.30 P 16.83

Molmasse: 182 (massenspektroskopisch)

10. Acetyl(benzylphenyl)phosphanoxid (2b')

$C_{15}H_{15}O_2P$ (258.3)

Ber. C 69.76 H 5.85 P 11.99

Gef. C 69.27 H 5.58 P 11.78

Molmasse: 258 (massenspektroskopisch)

11.. Acetyl(cyclohexylphenyl)phosphanoxid (2c')

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 - 2.0 (m, PC_6H_{11}), 2.2 (s, CH_3COP).- Raman (Phase: flüssig): 1718 s (>C=O); 1189 cm^{-1} s (P=O).

$C_{14}H_{19}O_2P$ (250.3)

Ber. C 67.19 H 7.65 P 12.38

Gef. C 67.11 H 7.03 P 12.43

Molmasse: 250 (massenspektroskopisch)

12. Acetyl(t-butylphenyl)phosphanoxid (2d')

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.2 [d, J = 16 Hz; $PC(CH_3)_3$], 2.2 (s, CH_3COP).

$C_{12}H_{17}O_2P$ (224.2)

Ber. C 64.27 H 7.64 P 13.81

Gef. C 63.89 H 8.06 P 13.29

Molmasse: 224 (massenspektroskopisch)

13. Acetylbis(3-trifluormethylphenyl)phosphanoxid (2e')

^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -84.5 (s).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.2 (s, CH_3COP).

$C_{16}H_{11}F_6O_2P$ (380.2)

Ber. C 50.54 H 2.92 F 29.98 P 8.14

Gef. C 50.28 H 3.00 F 29.67 P 7.81

Molmasse: 380 (massenspektroskopisch)

14. Acetylbis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid (2f')

Schmp. 73°C.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.00 (s, CH_3COP), 2.27 (s, 4-$CH_3C_6H_2$), 2.38 (s, 2,6-$CH_3C_6H_2$), 6.86 (d, J = 4 Hz; PC_6H_2).- Raman (Phase: fest): 1760 ss, 1720 s (>C=O); 1160 cm^{-1} s (P=O).

$C_{20}H_{25}O_2P$ (328.4)

Ber. C 73.15 H 7.67 P 9.43

Gef. C 72.74 H 7.70 P 9.75

Molmasse: 328 (massenspektroskopisch)

15. 9-Acetyldibenzophosphol-9-oxid (2g')

$C_{14}H_{11}O_2P$ (242.2)

Ber. C 69.42 H 4.58 P 12.78

Gef. C 68.93 H 4.37 P 12.08

Molmasse: 242 (massenspektroskopisch)

16. 1-Acetylphospholan-1-oxid (2h')

$C_6H_{11}O_2P$ (146.1)

Ber. C 49.32 H 7.58 P 21.19

Gef. C 49.94 H 7.42 P 20.80

Molmasse: 146 (massenspektroskopisch)

D. Thermolyse von 2a,a'

Man erhitzt 16 mmol 2a,a' unter kräftigem Rühren und treibt das aus 2a' entstehende Keten CH_2=C=O mit einem schwachen N_2-Strom durch einen

Kühler (-10°C) in eine etherische Lösung von Anilin, wobei Acetanilid entsteht [Ausbeute 150 mg (7%), Schmp. 113°C (aus Benzol) (Lit. [36] 112°C)]. Bei 2a läßt sich CO qualitativ mit einem Teströhrchen (Dräger-Röhrchen Kohlenmonoxid 10/b) nachweisen. Aus den Thermolyserückständen werden FP(O)(Me)Ph und die Disproportionierungsprodukte von HP(O)(Me)Ph isoliert.

2a: Reaktionstemperatur 110°C. FP(O)(Me)Ph wird aus dem Rückstand destilliert. Ausbeute 1.9 g (71%). Sdp. 64°C/1.3 10^{-5} bar.- $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 53.1 (d, J = 1007 Hz; PF) [Lit. [49] 55.2 (997)].- ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -66.4 (dq, J = 1006 Hz; FP; J = 8 Hz; $FPCH_3$) [Lit. [49] -66.5 (997)].

2a': Reaktionstemperatur 190°C. HP(O)(Me)Ph disproportioniert in HP(Me)Ph Ausbeute 300 mg (34%); ^{31}P-NMR ($CHCl_3$): δ = -70.8 (dd, J = 210 Hz; PH; J = 4 Hz; PCH_3) [Lit. [138] -72.3 (222)] und $Ph(Me)PO_2H$ [430 mg (35%); Schmp. 134°C (aus Aceton) (Lit. [138] 133 - 134°C)].

E. Verhalten von 2a,a'-g,g' gegenüber Wasser

Zu einer Lösung von 10 mmol 2a,a'-g,g' in 50 ml Diethylether tropft man bei 20°C unter kräftigem Rühren 5 mmol Wasser in 150 ml Diethylether. Dabei findet innerhalb 3 - 10 min [2a,a'-e,e', g,g'] bzw. 45 min [2f,f'] eine hydrolytische Spaltung der P-C-Bindung zu (Trifluor)Essigsäure und den entsprechenden sekundären Phosphanoxiden statt, die im Falle von 2d,d',f,f' isoliert und durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert werden. Bei 2a,a'-c,c',e,e',g,g' führt die Weiterreaktion mit $HP(O)R^1R^2$ bzw. Dibenzophosphol-9-oxid

innerhalb weniger min [2a,a',b,b',e,e',g,g'] bzw. 3 - 4 h [2c,c'] zu 3a,a'-c,c',e,e',g,g', die mit Ausnahme von 3e filtriert (D3), mehrmals mit kaltem Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. 3e ist so reaktiv, daß es schon bei -20°C zu 4e isomerisiert.

1. 1,1-Bis(methylphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluorethanol (3a)

Ausbeute 1.4 g (73%). Schmp. 137°C (aus CCl_4).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.64 (d, J = 11 Hz; PCH_3), 2.48 (m, COH).

$C_{16}H_{17}F_3O_3P_2$ (376.2)

Ber. C 51.08 H 4.55 F 15.15 P 16.46

Gef. C 51.28 H 4.48 F 15.49 P 16.08

Molmasse: 376 (massenspektroskopisch)

2.. 1,1-Bis(benzylphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluorethanol (3b)

Ausbeute 1.6 g (62%). Schmp. 166°C (aus Ethanol).

$C_{28}H_{25}F_3O_3P_2$ (528.4)

Ber. C 63.63 H 4.77 F 10.78 P 11.72

Gef. C 64.01 H 4.41 F 10.48 P 11.26

Molmasse: 528 (massenspektroskopisch)

3. 1,1-Bis(cyclohexylphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluorethanol (3c)

Ausbeute 0.4 g (17%). Schmp. 206°C (aus Ethanol).

$C_{26}H_{33}F_3O_3P_2$ (515.5)

Ber. C 60.93 H 6.49 F 11.12 P 12.09

Gef. C 60.85 H 6.30 F 10.70 P 11.65

Molmasse: 512 (massenspektroskopisch)

4. 1,1-Bis(dibenzophosphol-9-yl-9-oxid)-2,2,2-trifluorethanol (3g)

Ausbeute 0.96 g (39%). Schmp. 153 - 155°C (aus CCl_4).

$C_{26}H_{17}F_3O_3P_2$ (496.4)

Ber. C 62.91 H 3.45 F 11.48 P 12.48

Gef. C 62.56 H 3.53 F 11.89 P 12.06

Molmasse: 490 (osmometrisch in CH_3CN)

5. 1,1-Bis(methylphenylphosphoryl)ethanol (3a')

Ausbeute 1.1 g (66%). Schmp. 102°C (aus CCl_4).

$C_{16}H_{20}O_3P_2$ (322.3)

Ber. C 59.63 H 6.25 P 19.22

Gef. C 59.33 H 6.10 P 18.92

Molmasse: 335 (osmometrisch in CH_2Cl_2)

6. 1,1-Bis(benzylphenylphosphoryl)ethanol (3b')

Ausbeute 1.6 g (67%). Schmp. 167°C (aus CCl_4).

$C_{28}H_{28}O_3P_2$ (474.5)

Ber. C 70.88 H 5.94 P 13.05

Gef. C 71.00 H 6.40 P 12.82

Molmasse: 474 (massenspektroskopisch)

7. 1,1-Bis(cyclohexylphenylphosphoryl)ethanol (3c')

Ausbeute 0.53 g (23%). Schmp. 165°C (aus CCl_4).

$C_{26}H_{36}O_3P_2$ (458.5)

Ber. C 68.11 H 7.91 P 13.51

Gef. C 68.35 H 7.43 P 13.19

Molmasse: 458 (massenspektroskopisch)

8. 1,1-Bis[bis(3-trifluormethylphenyl)phosphoryl]ethanol (3e')

Ausbeute 2.8 g (78%). Schmp. 148 - 149°C.- ^{19}F-NMR ($CDCl_3$): δ = -84.6 (s).

$C_{30}H_{20}F_{12}O_3P_2$ (718.4)

Ber. C 50.15 H 2.81 F 31.73 P 8.62

Gef. C 49.96 H 2.57 F 32.28 P 8.21

Molmasse: 718 (massenspektroskopisch)

9. 1,1-Bis(dibenzophosphol-9-yl-9-oxid)ethanol (3g')

Ausbeute 1.6 g (72%). Schmp. 178 - 179°C (aus CCl_4).

$C_{26}H_{20}O_3P_2$ (442.4)

Ber. C 70.59 H 4.56 P 14.00

Gef. C 70.20 H 4.21 P 13.52

Molmasse: 453 (osmometrisch in CH_3CN)

10. (1-Methylphenylphosphoryl-2,2,2-trifluorethyl)methylphenylphosphinat (4a)

1.0 g (2.7 mmol) 3a werden 3 h in 20 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird 4a aus CCl_4 umkristallisiert. Ausbeute 0.68 g (68%). Schmp. 121°C.- Raman (Phase: fest): 2928 cm^{-1} s [ν(*C-H)].

$C_{16}H_{17}F_3O_3P_2$ (376.2)

Ber. C 51.08 H 4.55 F 15.15 P 15.46

Gef. C 51.52 H 5.08 F 16.27 P 16.02

Molmasse: 376 (massenspektroskopisch)

11. (1-Benzylphenylphosphoryl-2,2,2-trifluorethyl)benzylphenylphosphinat (4b)

Man erhitzt 2.6 g (5 mmol) 3b ohne Lösungsmittel 2 h auf 230°C. Beim Abkühlen der Schmelze auf 20°C kristallisiert 4b innerhalb 8 h aus, welches mehrmals mit jeweils 20 ml Ethylacetat digeriert, dann abfiltriert (D3) und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 1.4 g (55%). Schmp.. 197°C.- Raman (Phase: fest): 2918 cm^{-1} s [ν(*C-H)].- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.6 (dqd, J = 13 Hz; HCP; J = 8 Hz; HCCF; J = 4 Hz; HCOP).

$C_{28}H_{25}F_3O_3P_2$ (528.4)

Ber. C 63.64 H 4.77 F 10.78 P 11.72

Gef. C 63.62 H 4.56 F 10.82 P 11.34

Molmasse: 528 (massenspektroskopisch)

12. [1-Bis(3-trifluormethylphenyl)phosphoryl-2,2,2-trifluorethyl]-bis(3-trifluormethylphenyl)phosphinat (4e)

Ausbeute 2.9 g (75%). Schmp. 164°C (aus CCl_4).- Raman (Phase: fest): 2910 cm^{-1} s [ν(*C-H)].- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.1 (dqd, J = 13 Hz; HCP; J = 7 Hz; HCCF; J = 3 Hz; HCOP).

$C_{30}H_{17}F_{15}O_3P_2$ (772.4)

Ber. C 46.65 H 2.22 F 36.89 P 8.02

Gef. C 46.46 H 2.16 F 36.45 P 7.55

Molmasse: 772 (massenspektroskopisch)

13. 2-(Dibenzophosphol-9-yl-9-oxid)-1,1,1-trifluorethoxy(dibenzophosphol-9-P-oxid) (4g)

1.0 g (2mmol) 3g werden in 50 ml siedendem CCl_4 gelöst. Beim Abkühlen auf 20°C fällt 4g aus, welches abfiltriert (D3) und im Hochvakuum ge-

trocknet wird. Ausbeute 0.9 g (90%). Schmp. 147 - 148°C.- Raman (Phase: fest): 2915 cm^{-1} s [ν(≡C-H)].- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 6.0 (dqd, J = 12 Hz; HCP; J = 8 Hz; HCCF; J = 4 Hz; HCOP).

$C_{26}H_{17}F_3O_3P_2$ (496.4)

Ber. C 62.91 H 3.45 F 11.48 P 12.48

Gef. C 62.68 H 4.09 F 11.58 P 12.10

Molmasse: 492 (osmometrisch in CH_3CN)

14. Hydrolyse von 2d,d',f,f'

a. t-Butylphenylphosphanoxid: Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel und die Säure bei 20°C im Hochvakuum abgezogen. HP(O)(tBu)Ph wird aus dem Rückstand destilliert, wobei es in der Vorlage auskristallisiert. Ausbeute 0.77 g (43%). Schmp. 49°C (Lit. [139] 53 - 55°C).- ^{31}P-{^{1}H}-NMR ($CHCl_3$): δ = 47.3 (s) (Lit. [140] 42.8).

b. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanoxid: Nach einer Reaktionszeit von 45 min zieht man das Solvens und die Säure bei 20°C im Hochvakuum ab. Ausbeute 2.3 g (81%). Schmp. 130 - 132°C (aus Diethylether) (Lit. [41] 132 - 140°C).- ^{31}P-{^{1}H}-NMR ($CHCl_3$): δ = 10.5 (s).

LITERATURVERZEICHNIS

[1] R. G. Kostyanovsky, V. V. Yakshin und S. L. Zimont, Tetrahedron 24, 2995 (1967)..

[2] R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin und S. L. Zimont, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1398; Chem. Abstr. 68, 38943 b (1967).

[3] R. G. Kostyanovskii, V. V. Yakshin und I. I. Chervin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 188, 366 (1969); Chem. Abstr. 72, 11915 g (1970).

[4] E. Lindner, H.-D. Ebert und P. Junkes, Chem. Ber. 103, 1364 (1970).

[5] E. Lindner, H.-D. Ebert, K. Geibel und A. Haag, Chem. Ber. 104, 3121 (1971).

[6] E. Lindner, H.-D. Ebert und H. Lesiecki, Angew. Chem. 88, 25 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 41 (1976).

[7] E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch. 33b, 849 (1978).

[8] H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. 112, 793 (1979).

[9] E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. 89, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 269 (1977).

[10] G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. 112, 763 (1979).

[11] E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. 112, 1456 (1979).

[12] H. Lesiecki, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.

[13] A. N. Pudovik und T. M. Sudakova, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 190, 1121 (1970); Chem. Abstr. 72, 132877 n (1970).

[14] E. A. Ishmaeva, M. G. Zimin, R. M. Galeeva und A. N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1971, 538; Chem. Abstr. 75, 76925 (1971).

[15] H. Kämmerer und L. Carius, Liebigs Ann. Chem. 131, 153 (1864).

[16] F. Lynen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 73, 367 (1940).

[17] F. Lipmann und L. C. Tuttle, J. Biol. Chem. 153, 571 (1944).

[18] R. Bentley, J. Am. Chem. Soc. 70, 2183 (1948).

[19] M. I. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, Bull. Acad. Sci. URSS, Classe Sci. Chim. 1945, 364; ibid. 1945, 597; Chem. Abstr. 40, 4688 (1946); Chem. Abstr. 41, 88 d (1947).

[20] M. I. Kabachnik, P. A. Rossiiskaya und E. S. Shepeleva, ibid. 1947, 163; Chem. Abstr. 42, 4132 (1948).

[21] A. E. Arbusov und M. M. Azanovskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 58, 1961 (1947); Chem. Abstr. 46, 8606 c (1952).

[22] G. Schrader, Angew. Chem. 62, 471 (1950).

[23] G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963.

[24] G. Schrader, Medizin und Chemie 5, 496 (1956).

[25] D. E. Koshland, J. Am. Chem. Soc. 73, 4103 (1951).

[26] F. Lipmann und P. Oesper, Phosphorus Metabolism 1, 521 (1951).

[27] M. B. Hoagland, E. B. Keller und P. C. Zamacnik, J. Biol. Chem. 218, 345 (1956).

[28] G. Vordermaier, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.

[29] K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. 92, 3183 (1959).

[30] H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. 49, 149 (1973).

[31] R. Appel und K. Geisler, J. Organomet. Chem. 112, 61 (1976).

[32] H. Schumann und R. Fischer, J. Chem. Res. (S) 1977, 272.

[33] E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber., im Erscheinen.

[34] P. N. Kapvor und L. M. Venanzi, Helv. Chim. Acta 60, 2824 (1977).

[35] H. Fritsche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. 98, 1681 (1965).

[36] N. T. M. Wilsmore, J. Chem. Soc. 91, 1938 (1907).

[37] H. Staudinger und O. Kupfer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 508 (1912).

[38] G. Quadbeck, Angew. Chem. 68, 361 (1956).

[39] E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. 101, 3438 (1968).

[40] K. Issleib und O. Löw, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 241 (1966).

[41] B. I. Stepanov, E. N. Karpova und A. I. Bokanov, Zh. Obshch. Khim. 39, 1544 (1969); Chem. Abstr. 71, 113056 g (1969).

[42] B. I. Stepanov, A. I. Bokanov, E. N. Karpova und N. V. Danilova, Zh. Obshch. Khim. 40, 2217 (1970); Chem. Abstr. 74, 141963 f (1971).

[43] R. D. Temple, Y. Tsuno und J. E. Leffler, J. Org. Chem. 28, 2495 (1963).

[44] D. B. Copley, F. Fairbrothers, J. R. Miller und A. Thompson, Proc. Chem. Soc. London, Ser. 1964, 300.

[45] E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber., im Erscheinen.

[46] S. Musierovicz und W. T. Waszkuc, Phosphorus Sulfur 3, 345 (1977).

[47] J.-P. Albrand, D. Gagnaire und J.-B. Robert, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 479.

[48] D. C. England und C. G. Krespan, J. Org. Chem. 33, 816 (1968).

[49] G. S. Reddy und R. Schmutzler, Z. Naturforsch. 25b, 1199 (1970).

[50] J. A. Miller und D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1977, 1898.

[51] E. Lindner und J. C. Wuhrmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

[52] E. Lindner und H. Lesiecki, Chem. Ber. 112, 773 (1979).

[53] T. Osaki, J. Otera und Y. Kawasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 1803 (1973).

[54] H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

[55] W. Egan und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 93, 1805 (1971).

[56] E. Lindner und H. Kranz, Z. Naturforsch. 22b, 675 (1967).

[57] E. Lindner, H.-D. Ebert und A. Haag, Chem. Ber. 103, 1872 (1970).

[58] E. Lindner und H.-D. Ebert, Z. Naturforsch. 26b, 733 (1971).

[59] R. G. Kostyanovskii, Yu. El'natanov und L. M. Zagurskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1975, 901; Chem. Abstr. 83, 97468 h (1975).

[60] R. G. Kostyanovskii, Yu. El'natanov, L. M. Zagurskaya, K. S. Zakharov und A. A. Fomichev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 1841; Chem. Abstr. 77, 145930 c (1972).

[61] C. E. Griffin, Spectrochim. Acta 16, 1464 (1960).

[62] B. N. Laskorin, V. V. Yakshin und L. I. Sokal'skaya, Zh. Obshch. Khim. 42, 1261 (1972); Chem. Abstr. 77, 126780 n (1972).

[63] B. N. Laskorin, V. V. Yakshin und L. I. Sokal'skaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR 198, 1091 (1971); Chem. Abstr. 75, 82019 (1971).

[64] V. S. Abramov und N. I. D'yakonova, Zh. Obshch. Khim. 39, 630 (1969); Chem. Abstr. 71, 39078 x (1969).

[65] Y. Ogata und H. Tomioka, J. Org. Chem. 35, 596 (1970).

66 R. S. Davidson, R. A. Sheldon und S. Trippett, J. Chem. Soc. C 1968, 1700.

67 M. P. Savage und S. Trippett, J. Chem. Soc. C 1966, 1842.

[68] J. A. Miller und D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1977, 1340; ibid. 1977, 2416.

[69] R. G. Kostyanovsky, V. G. Plekhanov, Kh. Khafizov, L. M. Zagurskaya, G. M. Kadorkina und Yu. I. Elnatanov, Org. Mass Spectr. 7, 1113 (1973).

[70] R. L. McConnell und H. W. Coover, J. Am. Chem. Soc. 78, 4450 (1956).

[71] J. A. Cade, J. Chem. Soc. 1959, 2272.

[72] S. J. Fitch und K. Moedritzer, J. Am. Chem. Soc. 84, 1876 (1962).

[73] A. F. Janzen und R. Pollitt, Can. J. Chem. 48, 1987 (1970).

[74] A. F. Janzen und T. G. Smyrl, Can J. Chem. 50, 1205 (1972).

[75] A. F. Janzen und D. C. Vaidya, Can. J. Chem. 51, 1136 (1973).

[76] I. F. Lutsenko, M. V. Proskurnina und A. L. Chekhun, Phosphorus 4, 57 (1974).

[77] E. Evangelidou-Tsolis und F. Ramirez, Phosphorus 4, 121 (1974).

[78] B. A. Arbusov, A. V. Fuzhenkova und A. F. Zinkovsky, Zh. Obshch. Khim. 45, 257 (1975); Chem. Abstr. 82, 125446 z (1975).

[79] H.-D. Ebert, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1971.

[80] E. H. Braye, I. Caplier und R. Saussex, Tetrahedron 27, 5523 (1971).

[81] K. Sommer, Z. Anor. Allg. Chem. 379, 56 (1970).

[82] G. Hilgetag, H. G. Henning und D. Gloyna, Z. Chem. 4, 347 (1964).

[83] G. Aksnes und K. Bergesen, Acta Chem. Scand. 19, 931 (1965).

[84] J. B. Levy, G. O. Doak und L. D. Freedman, J. Org. Chem. 30, 660 (1965).

[85] E. Lindner und G. Frey, Z. Naturforsch., im Erscheinen

[86] A. I. Bokanov, P. Yu. Ivanov, N. A. Rozanel'skaya und B. I. Stepanov, Zh. Obshch. Khim. 47, 769 (1977); Chem. Abstr. 87, 135605 t (1977).

[87] E. H. Braye, W. Hübel und I. Caplier, J. Am. Chem. Soc. 83, 4406 (1961).

[88] P. Cogon, J. F. Engel, A. T. McPhail und L. D. Quin, J. Am. Chem. Soc. 92, 5779 (1970).

[89] N. J. Death, S. T. McNeilly und J. A. Miller, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1976, 741.

[90] A. N. Pudovik, T. Ch. Gazizov und A. P. Pashinkin, Zh. Obshch. Khim. 36, 563 (1966); Chem. Abstr. 65, 736 (1966).

[91] V. I. Nikitina und A. N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. 29, 1219 (1959); Chem. Abstr. 54, 1269 d (1960).

[92] R. L. McConnell und H. W. Coover jr., J. Am. Chem. Soc. 78, 4450 (1956).

[93] M. I. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1945, 364; Chem. Abstr. 40, 4688 (1946).

[94] I. Shahak und J. Peretz, Israel J. Chem. 9, 35 (1971).

[95] A. N. Pudovik, V. I. Nikitina und G. P. Krupnov, Zh. Obshch. Khim. 29, 4019 (1959); Chem. Abstr. 54, 20933 i (1960).

[96] M. I. Iliopulos und H. Wieder, Angew. Chem. 77, 618 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 592 (1965).

[97] M. I. Iliopulos, Chem. Ber. 99, 2410 (1966).

[98] A. C. Clements, M. J. P. Harger, A. Leonard und M. D. Reed, Tetrahedron Lett. 6, 493 (1976).

[99] N. J. Death und S. Trippett, Chem. Commun. 1969, 172.

[100] W. Hawes und S. Trippett, Chem. Commun. 1968, 577.

[101] T. Kh. Gazizov, V. A. Kharlamov und A. N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1978, 1624; Chem. Abstr. 89, 146993 (1978).

[102] A. W. Verstuyff, D. A. Redfield, L. W. Cary und J. H. Nelson, Inorg. Chem. 16, 2776 (1977).

[103] V. I. Dmitriev und B. V. Timokhin, Zh. Obshch. Khim. 48, 1533 (1978); Chem. Abstr. 89, 75388 d (1978).

[104] F. S. Humiec und I. I. Bezman, J. Am. Chem. Soc. 83, 2210 (1961).

[105] M. Meiner, G. Vogel und R. West, Inorg. Chem. 1, 654 (1962).

[106] W. Hewertson, R. A. Shaw und B. C. Smith, J. Chem. Soc. 1964, 1020.

[107] K. Issleib und H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. 14b, 349 (1959).

[108] K. Issleib und H. Völker, Chem. Ber. 94, 329 (1961).

[109] W. Kuchen und H. Buchwald, Angew. Chem. 69, 307 (1957).

[110] L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, Chem. Ber. 91, 1317 (1961).

[111] F. G. Mann, I. T. Millar und F. H. C. Stewart, J. Chem. Soc. 1954, 2832.

[112] R. C. Hinton und F. G. Mann, J. Chem. Soc. 1959, 2835.

[113] K. D. Berlin und G. B. Butler, J. Org. Chem. 26, 2537 (1961).

[114] C. B. Wooster und J. F. Ryan, J. Am. Chem. Soc. 56, 1133 (1934).

[115] D. J. Peterson, J. Org. Chem. 31, 950 (1966).

[116] G. R. Miller, A. W. Yankowsky und S. O. Grim, J. Chem. Phys. 51, 3185 (1969).

[117] Monsanto Chemical Co. (Erf. J. R. Campbell und R. E. Hatton), U.S.P. 3.020.315 (6. Febr. 1962); Chem. Abstr. 56, 12948 c (1962).

[118] G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Band 3, S. 369, Wiley 1972 und die dort zitierte Literatur.

[119] K. S. Yudina, T. Ya. Medved und M. I. Kabachnik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 1954; Chem. Abstr. 66, 76096 n (1967).

[120] A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. 326, 129 (1903).

[121] R. A. Benkeser, H. Landesman und D. J. Forster, J. Am. Chem. Soc. 74, 648 (1952).

[122] H. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2563 (1962).

[123] G. Wittig, H. J. Schmidt und H. Renner, Chem. Ber. 95, 2377 (1962).

[124] L. Horner, G. Mummenthey, H. Moser und P. Beck, Chem. Ber. 99, 2782 (1966).

[125] G. Grüttner und E. Krause, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 437 (1916).

[126] T. L. Emmick und R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc. 90, 3459 (1968).

[127] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry 5, 227 (1967).

[128] M. Grayson, C. E. Farley und C. A. Streuli, Tetrahedron 23, 1065 (1967).

[129] H. McCombie, B. C. Saunders und G. J. Stacey, J. Chem. Soc. 1945, 380.

[130] H. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. 99, 1134 (1966).

[131] B. Wurtzschmitt, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).

[132] S. W. Parr, J. Am. Chem. Soc. 30, 764 (1908).

[133] E. Schulek und I. Boldizsar, Z. Analyt. Chem. 120, 410 (1940).

[134] B. Schmitz, Z. Analyt. Chem 45, 512 (1906).

[135] W. Schöninger, Mikrochim. Acta 1955, 123; ibid. 1956, 869.

[136] G. Brunisholz und J. Michot, Helv. Chim. Acta 37, 598 (1954).

[137] A. Dirschel und F. Erne, Mikrochim. Acta 1961, 866.

[138] L. Maier, Chem. Ber. 94, 3051 (1961).

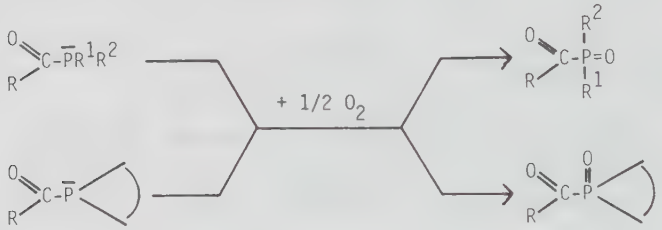
[139] A. D. Brown jr. und G. M. Kosolapoff, J. Chem. Soc. C 1968, 839.

140 B. V. Timokhin, V. I. Dmitriev, G. A. Boiko, E. F. Gretchkin und V. I. Glukhikh, Zh. Obshch. Khim. 47, 1267 (1977); Chem. Abstr. 87, 135653 g (1977).

ZUSAMMENFASSUNG

Die nach Gl.(1) bzw. Gl.(2) isolierten (Trifluor)Acetyl(diorganyl)-phosphane bzw. -dibenzophosphole und -phospholane zeigen in Abhängigkeit von den Organylresten am Phosphor unterschiedliches Verhalten gegenüber molekularem Sauerstoff. Dabei spielen weniger elektronische als vielmehr sterische Effekte eine Rolle. Während es sich bei den Phosphanen $RC(O)PR^1R^2$ mit verschiedenen, unterschiedliche elektronische Einflüsse ausübenden Resten ($R^1 = R^2 = 3\text{-}CF_3C_6H_4$; R^1 = Ph: $R^2 = CH_3$, Benz, cyclo-C_6H_{11}, tBu) und den heterocyclischen Dibenzophospholen und Phospholanen um sehr oxidationsempfindliche Spezies handelt, widerstehen die (Trifluor)Acetyl(dimesityl)phosphane der Einwirkung von Sauerstoff. Diese Beständigkeit ist auf eine sterische Hinderung der ortho-ständigen, den Phosphor räumlich abschirmenden Methylgruppen zurückzuführen. Mit anderen Oxidationsmitteln, wie 30proz. H_2O_2, erfolgt ein P-C-Bindungsbruch unter Abspaltung von (Trifluor)Essigsäure und gleichzeitiger Oxidation des Phosphanrestes zu $HP(O)(Mes)_2 \cdot 1.5\ H_2O_2$.

Die "langsame Oxidation" der (Trifluor)Acetyl(diorganyl)phosphane, -dibenzophosphole und -phospholane mit molekularem Sauerstoff unter rigorosem Wasserausschluß führt mit Ausnahme der entsprechenden Dimesityl-Verbindungen zu den (Trifluor)Acetyl(dioganyl)phosphanoxiden, -dibenzophosphol-9- und -phospholan-1-oxiden:

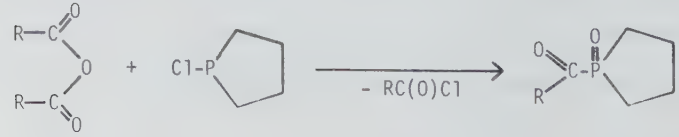


(3)

(Trifluor)Acetyl(dimesityl)phosphanoxide sind wie die Phosphanoxide $RC(O)P(O)R^1R^2$ mit $R^1 = R^2 = 3\text{-}CF_3C_6H_4$; R^1 = Ph: R^2 = Benz, cyclo-C_6H_{11}, tBu durch Umsetzung der sekundären Phosphanoxide mit den entsprechenden Säureanhydriden zugänglich:

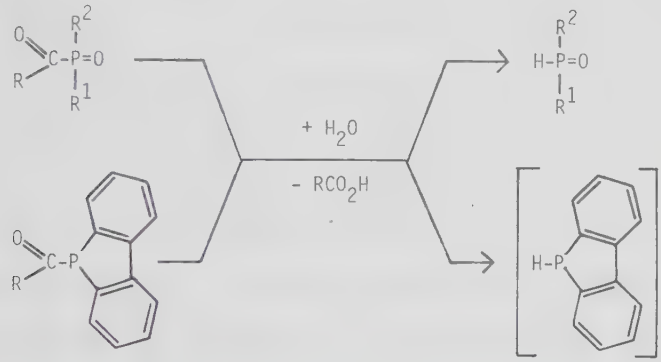
(4)

HP(O)(Me)Ph disproportioniert leicht, Dibenzophosphol-9-oxid und Phospholan-1-oxid sind noch unbekannt. Zur Darstellung von (Trifluor)Acetylphospholan-1-oxid eignet sich neben der Oxidation die Umsetzung von 1-Chlorphospholan mit (Trifluor)Essigsäureanhydrid:



(5)

Die bei Raumtemperatur stabilen, nicht unzersetzt destillierbaren (Trifluor)Acetylphosphanoxide, deren ≥C=O-Valenzschwingungen, infolge Blockierung des freien Elektronenpaars am Phosphor durch den Sauerstoff, gegenüber denjenigen der entsprechenden Phosphane nach höheren Wellenzahlen verschoben sind, hydrolysieren mit Ausnahme von 1-(Trifluor)Acetylphospholan-1-oxid leicht:



Die außerordentlich hohe Empfindlichkeit der (Trifluor)Acetyl(diphenyl)phosphanoxide gegenüber Nucleophilen, speziell Wasser, nimmt mit der Einführung von Substituenten am Phenylkern mit -I-Effekt oder des Dibenzophospholringes ab. Die ungewöhnlich langsam verlaufende Hydrolyse der Dimesitylphosphanoxide hat sterische Ursachen. Der Austausch eines Phenylrestes durch eine Alkylgruppe (R^2 = CH_3, Benz, cyclo-C_6H_{11}, tBu) bewirkt eine weitere erhebliche Abnahme der Reaktivität dieser Phosphanoxide gegenüber den reinen Diphenyl-Verbindungen. Die durch die Einführung des gesättigten aliphatischen Phospholan-1-oxid-Ringes entstehenden heterocyclischen Derivate verhalten sich wie die (Trifluor)Acetyl(dialkyl)phosphanoxide gegenüber Wasser indiffe-

rent. Für die Hydrolysegeschwindigkeit, die qualitativ in der Reihe

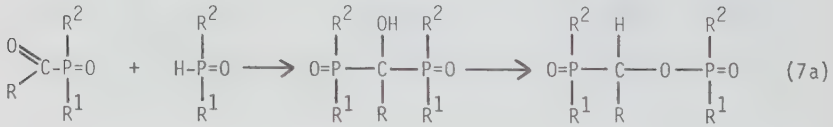
$RC(O)P(O)Ph_2$ > $RC(O)P(O)(C_6H_4CF_3\text{-}3)_2$ >

> $RC(O)P(O)(Me)Ph$ ≈ $RC(O)P(O)(Benz)Ph$ > $RC(O)P(O)(cyclo\text{-}C_6H_{11})Ph$

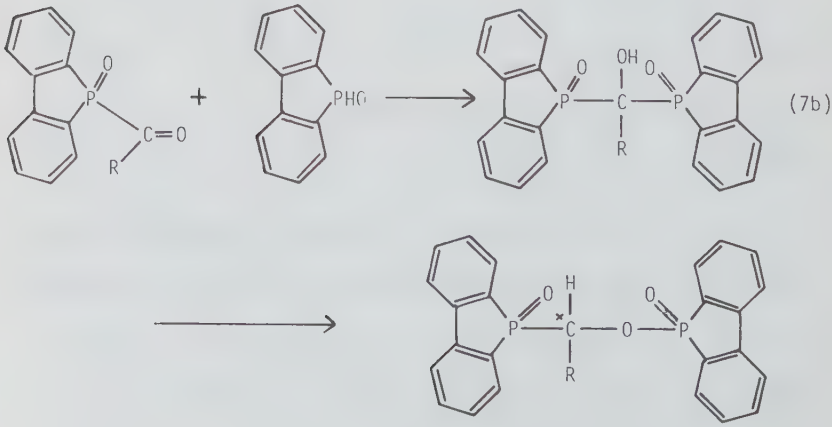
> $RC(O)P(O)(tBu)Ph$ ≫ $RC(O)P(O)(Mes)_2$ ⋙

abnimmt, sind mit Ausnahme der Dimesityl-Derivate elektronische Effekte verantwortlich.

Die nach Gl.(6) mit stöchiometrischen Mengen Wasser entstehenden sekundären Phosphanoxide reagieren im Falle von $R^1 = R^2 = 3\text{-}CF_3C_6H_4$, ; R^1 = Ph: $R^2 = CH_3$, Benz, cyclo-C_6H_{11} mit noch nicht hydrolysiertem Phosphanoxid $RC(O)P(O)R^1R^2$ zu den phosphorylierten Alkoholen $RC[(O)PR^1R^2]_2OH$, die sich in Abhängigkeit des Restes R in die isomeren Phosphinate $RC[(O)PR^1R^2][OP(O)R^1R^2]H$ umlagern können.

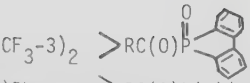


(7a)

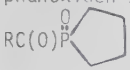


(7b)

In der Reihe

$RC(O)P(O)Ph_2$ > $RC(O)P(O)(C_6H_4CF_3\text{-}3)_2$ > 

> $RC(O)P(O)(Me)Ph$ ≈ $RC(O)P(O)(Benz)Ph$ > $RC(O)P(O)(cyclo\text{-}C_6H_{11})Ph$

stellt man eine abnehmende Tendenz der (Trifluor)Acetylphosphanoxide fest, mit den entsprechenden, hydrolytisch gebildeten sekundären Phosphanoxiden zu reagieren. $RC(O)P(O)(tBu)Ph$, $RC(O)P(O)(Mes)_2$ und  setzen sich auch mit anderen Phosphanoxiden wie $HP(O)Ph_2$ oder $HP(O)(Me)_2$ nicht um.

Die gemischt aliphatisch-aromatischen (Trifluor)Acetyl(diorganyl)-phosphanoxide nehmen eine echte Mittelstellung zwischen den gegenüber Nucleophilen extrem empfindlichen (Trifluor)Acetyl(diaryl)- und den sehr stabilen -(dialkyl)phosphanoxiden ein. Die (Trifluor)Acetyldibenzophosphol-9-oxide entsprechen in ihrem chemischen Verhalten den Diaryl-, die -phospholan-1-oxide den Dialkyl-Derivaten.

Während die Alkohole mit $R = CH_3$ thermisch stabil sind, beobachtet man für $R = CF_3$ eine abnehmende Tendenz zur Isomerisierung in der Reihe

$CF_3C[(O)PPh_2]_2OH$ > $CF_3C[(O)P(C_6H_4CF_3\text{-}3)_2]_2OH$

> > $CF_3C[(O)P(Me)Ph]_2OH$

> $CF_3C[(O)P(Benz)Ph]_2OH$ ≫ $CF_3C[(O)P(cyclo\text{-}C_6H_{11})Ph]_2OH$

Diese Umlagerung kann IR- und NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die breite im Bereich aromatischer ν(C-H) absorbierende OH-Valenzschwingung verschwindet in den IR-Spektren der Alkohole zugunsten einer scharfen aliphatischen ν(C-H). In den $^{31}P\text{-}\{^1H\}$-NMR-Spektren der Phosphinate erscheinen anstelle des Signals der magnetisch äquivalenten P-Atome der Alkohole zwei Signalgruppen entsprechend der in den Phosphinaten verschiedenen Phosphoratome.

L E B E N S L A U F

Gerhard Helmut Frey,

geboren am 08.05.1948 in Albstadt-Ebingen als Sohn von Erwin Frey und Paula, geb. Schäufele

Schulbesuch

1955 bis 1959 Volksschule Albstadt-Ebingen

1959 bis 1967 Gymnasium Albstadt-Ebingen, Reifezeugnis vom 20.06.1967

Wehrdienst

01.10.1967 bis 31.03.1969 in Kempten und Ulm

Studium

ab SS 1969 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

Abschluß des Diplomchemiker-Vorexamens am 24.09.1971

Diplomchemiker-Hauptexamen Dezember 1973

Diplomarbeit von Januar 1974 bis Februar 1975, Thema: "Sulfinato- und Sulfonato-Komplexe von Bis(η-cyclopentadienyl)metall(II)- und -(III)-Verbindungen"

WS 1974/75 bis SS 1976 Studium der Pharmazie an der Universität Tübingen.

Erster Prüfungsabschnitt der Pharmazeutischen Prüfung im März 1975, zweiter Prüfungsabschnitt im August 1976

Dissertation von Oktober 1976 bis April 1980 unter Anleitung von Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich

E. Bayer, E. Breitmaier, J. Gelinek, G. Häfelinger, M. Hanack, G. Jung, S. Kemmler-Sack, H. Kessler, G. Kortüm, W. Kraus, D. Krug, H. Krüger, E. Lindner, H. Machleidt, H. Mauser, Eu. Müller, D. Oelkrug, G. Opitz, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, W. Schweizer, F.F. Seelig, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, E. Stumpp, W. Zeil.

H. Ammon, H. Auterhoff, W. Cyran, E. Graf, K.A. Kovar, E. Reinhard.